Chemical Library
JUN 2 1939

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

184. BAND HEFT 1 APRIL 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

...ysik.Chem.(A)

Inhalt.

Seite

G. V. Schulz, Über die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. VI. Der Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose bei niedrigen und hohen Konzentrationen (0·1 bis 75%). (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 1. 39) 1

J. Mengelis, Ein einfacher Gasumlaufapparat. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 3. 39) 42

H. Gutsche, Thermische Messungen an flüssigem Wasserstoff. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 2. 39) 45

Ernst Jänecke, Etwas über ternäre Systeme von Flüssigkeiten mit Entmischungserscheinungen. (Mit 29 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 39) 59

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 64: Rhodium. 8. Aufl. 86
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen F II. 8. Aufl. 86
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin. Teil A. Lieferung 1. 8. Aufl. 86
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 66: Osmium. 8. Aufl. 86
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 6 und 7. 8. Aufl. 87
A. Merz, Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten 87
H. Brendbrock und R. Mittag, Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung 88
Jahrbuch der AEG-Forschung. Bd. VI, 1. Lieferung 88

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Über die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. VI[1].

Der Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose bei niedrigen und hohen Konzentrationen (0·1 bis 75%)[2].

Von

G. V. Schulz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 39.)

Durch Messung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung wird die freie Energie des Acetons im System Aceton—Nitrocellulose im Konzentrationsgebiet von 0·1 bis 75% Nitrocellulose bestimmt. Das Molekulargewicht der Nitrocellulose wird von 50000 bis 443000 variiert. Durch Variation der Temperatur wird im gleichen Gebiet die differentiale Verdünnungswärme bestimmt. Auf Grund dieser Messungen können alle Größen der thermodynamischen Fundamentalgleichung für das Lösungsmittel

$$\Delta F_1 = \Delta w_1 - \Delta s_1$$

ermittelt werden.

Es lassen sich zwei voneinander verschiedene Konzentrationsbereiche unterscheiden. Im A-Gebiet (0·1 bis 5% Nitrocellulose) ist die Verdünnungsentropie Δs_1 gleich der Mischungsentropie Δs_1^*, und die Abweichungen der freien Energie des Lösungsmittels ΔF_1 (bzw. des osmotischen Druckes) von der Idealität werden vollständig durch die Verdünnungswärme ($-\Delta w_1$) erfaßt. Die Lösungen sind regelmäßige im Sinne HILDEBRANDS. Da Entropie und Wärmeinhalt von gleicher Größenordnung sind, kann man in diesem Gebiet osmotische (bzw. thermodynamische) Molekulargewichtsbestimmungen ausführen.

Im B-Gebiet (durchgemessen von 20 bis 75% Nitrocellulose) ist die freie Energie des Lösungsmittels ΔF_1 vom Molekulargewicht der Nitrocellulose unabhängig. Ferner ist das Glied $T\Delta s_1$ gegen Δw_1 in erster Näherung zu vernachlässigen. Die Aufnahme des Lösungsmittels vom quellenden Nitrocellulosegel wird also fast nur durch Kraftwirkungen zwischen den Molekülen der beiden Komponenten bestimmt. Das System ist demnach als annähernd ideale konzentrierte Lösung im Sinne von NERNST aufzufassen.

Die räumliche Verteilung der Moleküle der beiden Komponenten ist im ganzen durchgemessenen Bereich homogen (keine Micellbildung). Die Aufnahme des Acetons durch Nitrocellulose ist ein molekularer (intramicellarer), kein kapillarer (intermicellarer) Vorgang.

Auf Grund des Befundes, daß die Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels in erster Näherung durch molekulare Kraftwirkungen zwischen den beiden

[1]) Bisherige Mitteilungen über dieses Thema: I: Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 237; II: **176** (1936) 317; III: **179** (1937) 321; IV: **180** (1937) 1; V: (B) **40** (1938) 319. Im folgenden als loc. cit I bis V zitiert. [2]) Gleichzeitig 211. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 210. Mitteilung: H. STAUDINGER, Kunststoffe **29** (1939) 1.

Komponenten verursacht wird, läßt sich aus der experimentell bestimmten Konzentrationsabhängigkeit von ΔF_1 das Potential der Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes der Moleküle berechnen (Differenzpotential). Es ergeben sich hierbei Werte, die pro Grundmolekül (Glucoserest) in der gleichen Größenordnung liegen wie VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen gewöhnlichen Molekülen (z. B. CO_2). Wegen der Größe der gelösten Moleküle „verstärken" sich jedoch diese Energien pro Mol gerechnet um etwa drei Größenordnungen, was von grundsätzlichem Einfluß auf den Bewegungszustand und die Löslichkeit von Makromolekülen ist.

Der Begriff Solvatation wird präzisiert. Es wird zwischen chemischer Solvatation (Bindung von Lösungsmittelmolekülen an bestimmte Stellen) und physikalischer Solvatation (energetische Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten im allgemeinen) unterschieden.

I. Einleitung.

a) Mechanik und Thermodynamik hochmolekularer Lösungen.

Die Lösungen hochmolekularer Stoffe unterscheiden sich in ihren äußeren Eigenschaften sehr stark von denen niedermolekularer Stoffe. So übertrifft oft die Zähigkeit mäßig konzentrierter Lösungen bereits um ein Mehrfaches die des Lösungsmittels (Gellösungen). Geht man zu höheren Konzentrationen über, so treten die Merkmale des Gelzustandes auf, d. h. das System gewinnt Eigenschaften, die eher denen eines festen (elastischen und plastischen) Körpers als denen einer Flüssigkeit gleichen. Bei sehr hochmolekularen (eukolloiden) Stoffen kann der Übergang zum Gelzustand bereits in Konzentrationen unterhalb von 10% auftreten. Diese mechanischen Eigenschaften hängen stark von der Größe und der Gestalt der Moleküle ab[1]).

Ebenso auffallend verhalten sich hochmolekulare Lösungen hinsichtlich ihrer osmotischen Eigenschaften. In den meisten Fällen zeigt der osmotische Druck bedeutende Abweichungen von der VAN 'T HOFFschen Gleichung

$$p = \frac{RTc}{M} \tag{1}$$

(p = osmotischer Druck in Atm.; c = Konzentration in g/Liter; M = Molekulargewicht). In guten Lösungsmitteln steigt der reduzierte osmotische Druck p/c, der nach Gleichung (1) konstant sein sollte, meist mit der Konzentration an[2]). Wir können dieses durch einen

[1]) Vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer 1932. R. HOUWINK, Elastizität und Plastizität. Dresden und Leipzig: Steinkopff 1938. Über die Unterschiede im Verhalten von Sphäro- und Linearkolloiden vgl. H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1682.

[2]) Diese Effekte sind besonders stark bei fadenförmigen Molekülen, wie H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ (Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2336) zeigten.

osmotischen Aktivitätsfaktor $f_{osm.}$ zum Ausdruck bringen[1]), der durch die Gleichung

$$f_{osm.} = \frac{p}{p_{ideal}} = \frac{p/c}{\lim\limits_{c \to 0} p/c} = \frac{p/c}{RT/M} \qquad (2)$$

definiert ist. Man nimmt hierbei an, daß für unendlich verdünnte Lösungen die VAN 'T HOFFsche Gleichung gilt[2]). Für eine Reihe von Nitrocelluloselösungen[3]) zeigt beispielsweise Fig. 1 diese Aktivitätsfaktoren (vgl. auch Tabelle 3). Sie hängen, wie man sieht, sehr stark vom Molekulargewicht und der Konzentration ab und zeigen einen osmotischen Druck an, der in relativ niederen Konzentrationen bereits ein Mehrfaches des nach VAN 'T HOFF berechneten beträgt. Geht man jedoch zu den höchstkonzentrierten Lösungen über (mehr als 50%), so findet man nach den Untersuchungen von FRICKE und LÜKE[4]) ein Verhalten, das von dem niedermolekularer hochkonzentrierter Lösungen nicht wesentlich abweicht, allerdings durch die VAN 'T HOFFsche Gleichung auch nicht mehr näherungsweise zu erfassen ist.

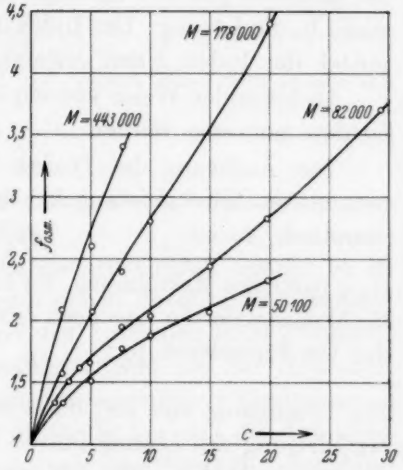


Fig. 1. Osmotische Aktivitätsfaktoren ($f_{osm.}$) für Lösungen von Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichtes in Aceton bei variierter Konzentration [nach Gleichung (2)].

Eine genauere thermodynamische Untersuchung hochmolekularer Lösungen, die sich von den niedersten bis zu den höchsten Konzentrationen erstrecken müßte, würde wesentliche Aufschlüsse über die Besonderheiten im Verhalten derartiger Lösungen bringen können, denn durch sie erfahren wir Näheres über die energetischen Beziehungen der Moleküle des Lösungsmittels zu denen des gelösten Stoffes. Verhältnismäßig leicht zugänglich sind die differentialen thermodynamischen Größen des Lösungsmittels, die durch die Gleichung

$$\Delta F_1 = \Delta w_1 - T\Delta s_1 \qquad (3)$$

[1]) Eine etwas andere Auftragung dieser Erscheinung wurde bei H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ (loc. cit.) gegeben. [2]) Kriterien dafür sind bei G. V. SCHULZ, loc. cit. IV angegeben. [3]) Berechnet nach den Messungen von G. V. SCHULZ, loc. cit. II. [4]) R. FRICKE und J. LÜKE, Z. Elektrochem. **36** (1930) 309.

zusammenhängen. ΔF_1 ist die Veränderung der freien Energie des Lösungsmittels (pro Mol gerechnet) beim Übergang vom reinen Lösungsmittel in eine sehr große Menge der Lösung. Δw_1 ist die unter den gleichen Bedingungen auftretende Änderung des Wärmeinhaltes. Diese Größe ist identisch mit der negativen Verdünnungswärme, die bei konstantem äußerem Druck erhalten wird. Δs_1 ist die Änderung der Entropie pro Mol Lösungsmittel beim Übergang vom reinen Zustand in die Lösung. Der Index 1 bezeichnet wie üblich das Lösungsmittel, der Index 2 den gelösten Stoff.

In folgender Weise können die in Gleichung (3) vorkommenden Größen gemessen werden.

Die Änderung der freien Energie ist gleich der negativen maximalen Arbeitsleistung bei der Verdünnung[1]). Messen wir diese osmotisch, so ist

$$\Delta F_1 = -p v_1 \tag{4}$$

(v_1 = partielles Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung)[2]). In hochkonzentrierten Lösungen tritt an Stelle des osmotischen Druckes der Quellungsdruck p_Q:

$$\Delta F_1 = -p_Q v_1. \tag{5}$$

Zur Ermittlung von ΔF_1 dient ferner die Messung der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels in der Lösung. Bezeichnen wir mit P_d den Dampfdruck des Lösungsmittels in der Lösung, mit P_0 den Sättigungsdruck des reinen Lösungsmittels, so gilt

$$\Delta F_1 = RT \ln (P_d/P_0) = 4{\cdot}57\, T \log (P_d/P_0). \tag{6}$$

Welche Methode am zweckmäßigsten für die Ermittlung der freien Energie ist, hängt im wesentlichen von der molaren Konzentration der Lösung ab. Im folgenden werden sämtliche eben beschriebenen Methoden angewandt.

Die Veränderung des molaren Wärmeinhaltes Δw_1 des Lösungsmittels läßt sich theoretisch am einfachsten durch calorimetrische Messung der Verdünnungswärmen ermitteln. Solche Messungen sind jedoch gerade bei hochmolekularen Stoffen sehr schwierig auszuführen. Deshalb wird hier besser eine indirekte Methode benutzt, die auf dem Zusammenhang von Δw_1 mit der Temperaturabhängigkeit der freien Energie

$$\Delta w_1 = \frac{d(\Delta F_1/T)}{d(1/T)}$$

[1]) Nach A. Eucken (Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930) ist sie gleich der negativen maximalen Nutzarbeit. [2]) In homöopolaren Systemen kann man statt dessen meist mit genügender Näherung das Molvolumen benutzen.

beruht[1]). Bestimmt man ΔF_1 bei zwei Temperaturen T' und T'', so erhält man daraus

$$\Delta w_1 = \frac{\Delta F_1'/T' - \Delta F_1''/T''}{1/T' - 1/T''}. \tag{7}$$

Je nach der Bestimmungsmethode können wir dann ΔF_1 nach (4), (5) oder (6) ersetzen.

Die Entropieänderung des Lösungsmittels Δs_1 bestimmt man entweder direkt nach der Gleichung

$$\Delta s_1 = \frac{d(\Delta F_1)}{dT}, \tag{8}$$

oder nach Ermittlung von Δw_1 und ΔF_1 durch Einsetzen in die aus (3) folgende Gleichung

$$\Delta s_1 = \frac{\Delta w_1 - \Delta F_1}{T}. \tag{9}$$

b) Einteilung hochmolekularer Lösungen nach ihrem thermodynamischen Verhalten.

Die Kenntnis dieser thermodynamischen Größen erlaubt es, zu erkennen, welche der beiden Grundursachen chemischer Vorgänge, die Wirkung molekularer Kräfte oder das Anstreben eines Zustandes größerer thermodynamischer Wahrscheinlichkeit bei der Aufnahme des Lösungsmittels wirksam ist. Das Auftreten positiver Verdünnungswärmen (negativer Δw_1-Werte) deutet darauf hin, das die Aufnahme des Lösungsmittels durch die Lösung unter dem Einfluß molekularer Anziehungskräfte vor sich geht. Zeigt sich im besonderen, daß die Herabsetzung der freien Energie gleich der Wärmetönung ist,

$$\Delta F_1 = \Delta w_1, \tag{10}$$

so haben wir nach Nernst eine ideale konzentrierte Lösung vor uns. In einer solchen sind Entropieeffekte neben der energetischen Wechselwirkung der Moleküle zu vernachlässigen. Nach den Messungen von Fricke und Mitarbeitern[2]) tritt dieser Fall allerdings nur sehr selten mit einiger Annäherung ein.

Häufiger ist der andere Fall, daß Δw_1 klein gegen $T\Delta s_1$ ist. Ein Spezialfall hierfür ist die ideale verdünnte Lösung. Diese ist dadurch definiert, daß

$$\Delta w_1 = 0 \tag{11}$$

und Δs_1 gleich der Mischungsentropie Δs_1^* ist. Letztere ist

$$\Delta s_1^* = -R \ln (1 - N_2), \tag{12}$$

[1]) Vgl. Lewis-Randall, Thermodynamik. Wien 1927. S. 148. [2]) R. Fricke und L. Havestadt, Z. Elektrochem. **33** (1927) 441. R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **35** (1929) 631.

worin N_2 der Molenbruch des Gelösten ist. Bei kleinen molaren Konzentrationen erhalten wir hieraus, indem wir den Logarithmus in eine Reihe entwickeln und die höheren Glieder vernachlässigen,

$$\Delta s_1^* = RN_2. \tag{12a}$$

Setzen wir in Gleichung (3) die Gleichungen (4), (11) und (12a) ein, so ergibt sich

$$pv_1 = RTN_2, \tag{13}$$

die, sofern N_2 klein ist, nach einer einfachen Umformung in die VAN 'T HOFFsche Gleichung (1) übergeht[1]). Das Zutreffen der Gleichung (11) zeigt an, daß bei Verdünnung der Lösung keinerlei Kraftwirkungen, sondern nur eine Erhöhung der Entropie auftritt[2]). Bei den niedermolekularen Lösungen findet man eine große Anzahl von Beispielen, in denen Gleichung (13) bzw. (1) mit guter Annäherung erfüllt ist, bei hochmolekularen Lösungen ist das jedoch nur sehr selten der Fall.

Für diese trifft es meist zu, daß

$$-\Delta F_1 = pv_1 > RTN_2 \tag{14}$$

ist. Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Abweichung vom „idealen" Verhalten dadurch zustande kommt, daß die Entropieänderung des Lösungsmittels größer als die Mischungsentropie ist, oder ob eine positive Verdünnungswärme die Abweichung vom VAN 'T HOFFschen Gesetz bedingt. Im ersten Fall wäre

$$\Delta s_1 > \Delta s_1^* = RN_2. \tag{15}$$

Im zweiten Fall wäre

$$\Delta w_1 < 0. \tag{16}$$

Systeme, bei denen die Entropievermehrung bei der Verdünnung größer als die Mischungsentropie ist, sind bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden. Messungen von MEYER und LÜHDEMANN[3]) und BOISSONNAS und MEYER[4]), die an langkettigen niedermolekularen Verbindungen derartige Effekte zu zeigen scheinen, werden von

[1]) Vgl. z. B. LEWIS-RANDALL, loc. cit., S. 200. Bei hochmolekularen Lösungen ist die VAN 'T HOFFsche Gleichung, für den Fall, daß sie sich ideal verhalten, bis zu relativ hohen Konzentrationen gültig, da wegen der sehr kleinen N_2-Werte die Vernachlässigung der höheren Glieder bei der Reihenentwicklung keinen merklichen Fehler bedingt. [2]) Das bedeutet natürlich nicht, daß überhaupt keine Kräfte zwischen den Molekülen wirksam sind, sondern nur, daß diese sich in bestimmter Weise gegenseitig aufheben. Man kann das dadurch zum Ausdruck bringen, daß das im Abschnitt V definierte Differenzpotential ψ gleich 0 wird. [3]) K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN, Helv. chim. Acta **18** (1935) 307. [4]) CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER, Helv. chim. Acta **20** (1937) 768.

HÜCKEL[1]) und BERGER[2]) angegriffen bzw. anders interpretiert. Würden diese Effekte reell sein, so wären sie nach HÜCKEL (loc. cit.) dahin auszulegen, daß die inneren Bewegungsmöglichkeiten der gelösten Moleküle von der Konzentration abhängen. „Gerade bei Kettenmolekülen läßt es sich denken, daß mit einer solchen Änderung der inneren Bewegungen nur eine relativ geringe Änderung der Energie, aber eine relativ große Änderung der Entropie verbunden sein kann, da solche Moleküle eine große Zahl von energetisch wenig voneinander verschiedenen Konfigurationen annehmen können" (HÜCKEL).

Einfacher zu interpretieren ist der Fall, daß die Abweichungen vom idealen Verhalten durch das Energieglied Δw_1 hervorgerufen werden. Lösungen, in denen die Verdünnungsentropie gleich der Mischungsentropie ist, und bei denen die Abweichungen vom idealen Verhalten nur durch das Energieglied (Verdünnungswärme) bedingt sind, nennt man nach HILDEBRAND[3]) regelmäßige Lösungen (regular solutions). Für sie gilt, da man in (3) statt Δs_1 Δs_1^* zu setzen hat,

$$\Delta F_1 = \Delta w_1 - T\Delta s_1^*$$

bzw. nach Berücksichtigung von (12)

$$\Delta F_1 = \Delta w_1 + RT \ln (1 - N_2). \qquad (17)$$

Bei derartigen Lösungen kommen die Abweichungen von der Idealität nicht durch zusätzliche Änderungen der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit (über die durch die Mischungsentropie bestimmte hinaus) zustande, sondern durch die Absättigung zwischenmolekularer Kräfte, die zwischen den gelösten Molekülen und den bei der Verdünnung hinzutretenden Lösungsmittelmolekülen wirksam sind.

In früheren Arbeiten wurde vom Verfasser[4]) durch Messung des osmotischen Druckes in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur gezeigt, daß Lösungen von Polystyrol in Toluol und Nitrocellulose in Aceton der Gleichung (17) gehorchen; diese sind also (im Konzentrationsgebiet von 1 bis 3%) als regelmäßige Lösungen anzusprechen. In der Tabelle 1 sind noch einmal die Werte für Nitrocellulose in Aceton zusammengestellt. Man sieht, daß das Entropieglied innerhalb der Fehlergrenzen (etwa $\pm 10\%$) mit der Mischungs-

[1]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. [2]) G. BERGER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 599; **57** (1938) 1029. [3]) J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 66. Solubility of Non-Electrolytes, New York 1936. S. 65. [4]) G. V. SCHULZ, loc. cit. IV und V.

entropie übereinstimmt. Daraus ergibt sich, daß die Abweichungen von der VAN 'T HOFFschen Gleichung in diesen Lösungen allein durch molekulare Kraftwirkungen bedingt sind.

Tabelle 1. Thermodynamische Größen für Nitrocelluloselösungen in Aceton ($M = 82000$)[1]).

c	$p \cdot 10^3$	$-\Delta F_1 \cdot 10^3$ nach (4)	$-\Delta w_1 \cdot 10^3$ nach (7)	$T\Delta s_1 \cdot 10^3$ nach (9)	$T\Delta s_1^* \cdot 10^3$ nach (12)
g/l	Atm.	cal/Mol	cal/Mol	cal/Mol	cal/Mol
10	6·06	10·8	4·5	6·3	5·4
19·8	17·1	30·7	20·6	10·1	10·8
29·5	30·28	54·5	39·3	15·2	16·2

BOISSONNAS und K. H. MEYER[2]) machten entsprechende Messungen am System Nitrocellulose—Cyclohexanon, das sich hinsichtlich seines osmotischen Druckes ähnlich verhält, wie das hier behandelte. Sie glaubten außer einer positiven Verdünnungswärme noch eine Erhöhung der Verdünnungsentropie über die Mischungsentropie hinaus gefunden zu haben. Die Versuche dieser Autoren sind jedoch nicht genügend genau, um diesen Schluß mit Sicherheit ziehen zu können, da bei ihnen nicht die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet wurde. Nach unseren Erfahrungen sind osmotische Messungen, bei denen keine Gleichgewichtseinstellung erreicht wird, um mindestens einige Prozente ungenau[3]). Da der ganze Effekt bei BOISSONNAS und MEYER nur etwa 1 bis 2% beträgt, sind quantitative Schlußfolgerungen aus diesen Versuchen außerordentlich unsicher.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, diese Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich auszudehnen und vor allem in das hochkonzentrierte Gebiet (Gelzustand) vorzudringen. Wir wählten dabei wieder das System Aceton—Nitrocellulose, da hier vollständige Mischbarkeit bei allen Konzentrationen auftritt. Die freie Energie wird, statt wie bisher durch den osmotischen Druck, durch die Dampfdruckerniedrigung bestimmt, die Verdünnungswärme (Quellungswärme) durch die Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung (Abschnitt III). Aus den Messungen geht hervor, daß das Entropieglied bei wachsender Konzentration immer stärker gegenüber dem Energieglied zurücktritt. Hieraus muß der Schluß gezogen werden, daß die Aufnahme des Lösungsmittels durch einen

[1]) Es sind in dieser Tabelle noch einige kleine Druckfehler richtiggestellt worden. [2]) CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER, Helv. chim. Acta **20** (1937) 783. [3]) Deshalb haben wir uns bei unseren Versuchen immer davon überzeugt, daß das Gleichgewicht wirklich erreicht war, was man leicht daran erkennt, daß es sich von beiden Seiten (von oben und von unten) zu dem gleichen Endwert einstellt, und daß letzterer unabhängig von der Zeit ist.

quellenden Stoff ein Vorgang ist, der vorwiegend durch Kraftwirkungen (Solvatation) bedingt ist, wie schon früher vom Verfasser[1]) und anderen Autoren[2]) angenommen wurde.

Nachdem durch derartige thermodynamische Untersuchungen die Wirksamkeit molekularer Anziehungskräfte nachgewiesen ist, sind jedoch nicht alle Fragen gelöst, die mit den Quellungs- und Lösungsvorgängen hochmolekularer Stoffe zusammenhängen. Von besonderer Wichtigkeit wäre eine genauere Aufklärung der Natur dieser Kräfte und eine eingehende Begründung für die spezielle Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen thermodynamischen Größen. Es erweist sich dabei als vorteilhaft, an Stelle der freien Energie den osmotischen Druck bzw. den Quellungsdruck zur Diskussion heranzuziehen, da man hierdurch besonders übersichtliche Beziehungen erhält. Aus diesen läßt sich ein Ansatz über den Potentialverlauf der zwischenmolekularen Kräfte in Molekülnähe ableiten (Abschnitt V).

Im Abschnitt IV werden einige mehr morphologische Fragen behandelt, besonders die der molekularen (intramicellaren) bzw. der kapillaren (intermicellaren) Quellung und des Überganges vom gequollenen zum gelösten Zustand.

Eine vorläufige Mitteilung einiger Resultate dieser Arbeit wurde in einer früheren Veröffentlichung gegeben[3]).

II. Die Versuchsmethode.

Die thermodynamischen Größen des Systems Aceton—Nitrocellulose wurden je nach der Konzentration nach verschiedenen Methoden bestimmt. In den schwach konzentrierten Lösungen (0·1 bis 3% Nitrocellulose) wurden sie aus den früher veröffentlichten Messungen des osmotischen Druckes[4]) nach den im vorigen Abschnitt angegebenen Gleichungen ausgerechnet. Die Methodik der direkten Messung des osmotischen Druckes ist in diesen Arbeiten beschrieben worden.

Bei höheren Konzentrationen (20 bis 75% Nitrocellulose) wurden die thermodynamischen Größen auf dem Wege über Dampfdruckmessungen bestimmt, wobei wir uns einer Anordnung bedienten, deren Prinzip von McBain erstmals angewandt wurde[5]). Es besteht darin,

[1]) G. V. Schulz, loc. cit. I und II. [2]) Z. B.: J. R. Katz, Kolloid-Beih. 9 (1917) 165. [3]) G. V. Schulz, Naturwiss. **25** (1937) 346. [4]) G. V. Schulz, loc. cit. II, IV, V. [5]) J. W. MacBain und A. M. Baker, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 690.

daß die zu quellende Substanz und das Lösungsmittel in zwei miteinander über den Dampfraum verbundenen Gefäßen bei zwei verschiedenen Temperaturen gehalten werden. Der erniedrigten Temperatur des Lösungsmittels entspricht ein verminderter Dampfdruck, dem im Gleichgewicht eine bestimmte Menge aufgenommenen Lösungsmittels entspricht. Abgelesen wird die Temperaturdifferenz und die dazugehörige Menge des aufgenommenen Lösungsmittels. Die McBAINsche Apparatur mußte für unseren Zweck bei Aufrechterhaltung des Grundprinzips ziemlich stark umgebaut werden, da es uns darauf ankam, möglich hohe Quellungsgrade (niedrige Nitrocellulosekonzentrationen) zu erhalten. Es wurde in der nachfolgend beschriebenen Apparatur Lösungsmittel bis zu etwa 400% der eingewogenen Nitrocellulosemenge aufgenommen, so daß der Dampfdruck etwa 20%iger Lösungen von Nitrocellulose in Aceton noch bestimmt werden konnte.

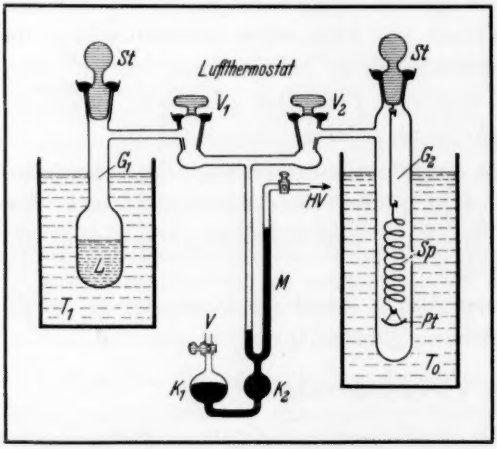


Fig. 2. Versuchsanordnug (Erklärung im Text).

Fig. 2 zeigt schematisch die Hauptteile des Apparates. Die hochmolekulare Substanz befindet sich in einer Platinschale (*Pt*), die an einer Quarzspirale (*Sp*)[1]) in einem Gefäß (G_2) aufgehängt ist. Dieses wird im Thermostaten T_0 bei konstanter Temperatur gehalten. Durch ein Röhrensystem mit zwei Ventilen (V_1 und V_2) ist das Gefäß (G_2) mit einem weiteren (G_1) verbunden, in dem sich eine größere Menge des reinen Lösungsmittels (*L*) befindet. Dieses wird durch einen Thermostaten auf der Temperatur T_1 gehalten. Die Stopfen (*St*) schließen die Einfüllöffnungen hochvakuumdicht gegen die Atmosphäre ab. Das Manometerrohr (*M*) läßt sich mit Hilfe der beiden Kugeln K_1 und K_2, die durch das Ventil (*V*) mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden sind, je nach Bedarf mit Quecksilber füllen oder entleeren. Bei *HV* ist das System an eine Hochvakuumpumpe (Ölpumpe + 2-stufige *Hg*-Dampfpumpe) angeschlossen. Das Manometerrohr (*M*) stellt im entleerten Zustand die Verbindung zu den Pumpen her und dient im mit *Hg* gefüllten Zustand einerseits zum Abschluß des Systems nach außen, andererseits zur Ablesung der Dampfdrucke.

[1]) Die Quarzspiralen wurden von der Firma Heräus (Hanau) geliefert.

Das ganze System (bis auf die Pumpen) befand sich in einem Luftthermostaten, dessen Temperatur etwas höher als T_0 war, damit in den aus dem Wasserthermostaten herausragenden Teilen keine Kondensation des Lösungsmittels eintrat. Im Thermostaten T_0 befand sich an der Vorderseite ein Fenster aus Spiegelglas, ebenso in dem Luftthermostaten. Durch dieses wurde mit einem Kathetometer der Ausschlag der Federwaage (*Sp*) abgelesen und dadurch die aufgenommene Menge Lösungsmittel bestimmt.

Jede einzelne Versuchsserie wurde folgendermaßen angesetzt. Nach Füllung des Gefäßes G_1 mit dem Lösungsmittel wurde das Ventil V_2 geschlossen, das Manometer *M* entlehrt und die Apparatur bei *HV* mit dem Pumpen verbunden. Durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen und Auftauen wurde die Apparatur bis V_2 entgast, sodann in die Thermostaten T_1 und T_0 eingesetzt und das Ventil V_1 geschlossen. Dann wurde auf die *Pt*-Schale eine gewogene Menge Nitrocellulose (etwa 50 mg) gebracht und der Teil der Apparatur rechts vom Ventil V_1 evakuiert. Über Nacht wurde das Hochvakuum aufrechterhalten. Nachdem am nächsten Morgen noch einmal abgesaugt worden war, wurde *Hg* in das Manometerrohr gedrückt (und damit die Apparatur nach außen abgeschlossen) und das Ventil V_1 geöffnet. T_0 war bei den meisten Versuchen 27° C. Durch Variation der Temperatur T_1 wurde die bei *Pt* befindliche Nitrocellulose bestimmten Dampfdrucken ausgesetzt, und durch Messung des Ausschlages der Federwaage die aufgenommene Acetonmenge bestimmt. Die Temperaturdifferenzen $T_0 - T_1$ betrugen 0·15° bis 8°. Die Temperatur der Thermostaten war innerhalb 0·01° konstant. Die aufgenommene Acetonmenge konnte auf $\pm 0{\cdot}3$ mg genau bestimmt werden.

Die Berechnung der Dampfdruckerniedrigung aus der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_0 - T_1$ geschieht folgendermaßen. Nach Clausius-Clapeyron ist das Verhältnis der Dampfdrucke, die zu zwei Temperaturen gehören,

$$\log \frac{P_d}{P_0} = \frac{\lambda}{4{\cdot}573}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right), \tag{18}$$

worin P_d der zur Temperatur T_1 gehörige Dampfdruck des Lösungsmittels, P_0 der zur Temperatur T_0 gehörige Dampfdruck ist. λ ist die molekulare Verdampfungswärme. Den Ausdruck

$$K = \lambda / 4{\cdot}573$$

benutzen wir nur als Interpolationskonstante und rechnen die zur Temperaturdifferenz ΔT gehörige Dampfdruckerniedrigung nach der Gleichung

$$\log \frac{P_d}{P_0} = K \frac{\Delta T}{T_1 T_0} \tag{19}$$

aus.

Zur Bestimmung von K nahmen wir eine Dampfdruckkurve in dem Temperaturintervall, in dem die Messungen später ausgeführt wurden, auf. Zu diesem Zweck wurden im Thermostaten T_1 eine Reihe von Temperaturen eingestellt und der Dampfdruck am Mano-

Tabelle 2. Dampfdruck von Aceton bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Dampfdruck mm *Hg*	Temperatur °C	Dampfdruck mm *Hg*
5·38	91·5	21·09	194·55
9·75	114·3	22·76	209·3
13·35	135·9	24·72	227·4
17·70	165·5	26·63	246·7
19·70	182·3		

meter M mit dem Kathetometer abgelesen. Die Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. In Fig. 3 ist der Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß in dem durchgemessenen Intervall die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung mit sehr guter Annäherung erfüllt ist. Die in der Figur eingezeichneten Werte von FELSING und DURBAN[1]) stimmen mit unseren Werten gut überein[2]). Aus der Neigung der Geraden ergibt sich für die Interpolationskonstante $K = -1670$. Hiernach ist $\lambda = -7630$ cal/Mol. Die mittlere Verdampfungswärme pro Gramm Aceton in diesem Temperaturbereich ist demnach 132 cal.

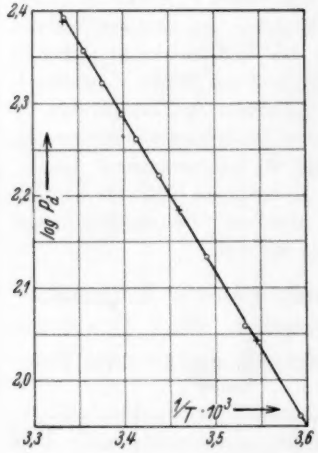


Fig. 3. Dampfdruckkurve für Aceton entsprechend Gleichung (18).
+ Messungen von FELSING und DURBAN.
○ Eigene Messungen.

Die Einstellungsgeschwindigkeit hängt von der im Gleichgewicht aufgenommenen Menge Aceton ab. Bis zu 50% Acetonaufnahme dauert die Einstellung weniger als 1 Stunde. Bis zu 150% dauert sie einige Stunden, und darüber steigt sie stark an bis zu etwa 2 Tagen bei 400%. Bei weniger als 100% Flüssigkeitsaufnahme trat keine Sinterung der Substanz ein. Bei mehr als 100% fingen die Fasern an zu verkleben, jedoch zerfloß die Substanz erst, wenn sie mehrere Tage bei einem Quellungsgrad gehalten wurde, der einer Flüssigkeitsaufnahme von mehr als 350% entsprach. Die Einstellgeschwindigkeit nahm stark ab, nachdem die

[1]) W. A. FELSING und S. A. DURBAN, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2890.

[2]) Die älteren Messungen von RÉGNAULT (Mém. de Paris **26** (1862) 339) weichen hiervon etwas ab.

Substanz gesintert war. Deshalb wurden die Messungen möglichst im ungesinterten Zustand vorgenommen. Hierbei wurde eine geringe Hysteresis in Kauf genommen, die bei der ungesinterten Substanz auftrat (etwa 7%). Diese wurde dadurch eliminiert, daß man das Gleichgewicht von oben und von unten einstellen ließ.

Bei der Bestimmung der Quellungswärme, die eine höhere Genauigkeit erforderte, wurde die Nitrocellulose erst zur vollständigen Sinterung gebracht und ferner bei jedem einzelnen Meßpunkt bis zu mehreren Tagen auf die Einstellung des Gleichgewichtes gewartet. Unter diesen Bedingungen war keine Hysteresis zu bemerken.

Die untersuchten Nitrocellulosen enthielten 12·55 bis 12·75% Stickstoff. Das entspricht etwa 2·5 Nitrogruppen pro Glukoserest. Ihre Molekulargewichte wurden wie früher beschrieben[1]) osmotisch bestimmt. Das höchstmolekulare Produkt ($M = 443000$) war ein schwach gebleichtes Linterspräparat, das in Salpetersäure—Schwefelsäure nitriert wurde. Die drei niederen Produkte sind Fraktionen aus einem anderen Nitrocellulosepräparat[2]).

III. Thermodynamische Charakterisierung des Systems Aceton—Nitrocellulose.

a) Freie Energie und Mischungsentropie in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Molekulargewicht.

Aus der Temperaturdifferenz ΔT in den beiden Thermostaten berechnet sich die Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels in der Lösung ΔF_1 unter Berücksichtigung von (6) und (19) nach

$$\Delta F_1 = 4{\cdot}573\, K \frac{\Delta T}{T_1},$$

$$\Delta F_1 = 7{\cdot}63 \cdot 10^3 \frac{\Delta T}{T_1}. \qquad (20)$$

Hierbei bedeutet T_1 die Temperatur des Thermostaten, in dem sich das Lösungsmittel befindet.

In der Tabelle 4 sind die so berechneten ΔF_1-Werte mit den dazugehörigen Konzentrationen für vier Nitrocellulosen aufgetragen. Mit $\Delta P/P_0$ ist die relative Dampfdruckerniedrigung bezeichnet. In der Tabelle 3 sind die entsprechenden Werte für verdünnte Lösungen angegeben, die der früheren Arbeit (loc. cit.) entnommen sind. Die freien Energien sind bei diesen Messungen aus den osmotischen Drucken berechnet.

[1]) G. V. Schulz, loc. cit. II. [2]) Über die Fraktionierung vgl. Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

In der Fig. 4 sind sämtliche Messungen zusammengestellt. Da sich das durchgemessene Gebiet in der einen Richtung über drei, in der anderen über fünf Größenordnungen erstreckt, ist der Maßstab logarithmisch gewählt. In den an der rechten und linken Seite der Figur eingezeichneten zusätzlichen Maßstäben kann man die zu den Werten der freien Energie gehörigen osmotischen Drucke und relativen Dampfdruckerniedrigungen ablesen.

Tabelle 3. Freie Energie in verdünnten Nitrocellulose-Acetonlösungen bei 27° C (*A*-Gebiet).

Konzentration[1] c	$c' \cdot 10$	$p \cdot 10^3$ gemessen Atm.	$-\Delta F_1 \cdot 10^3$ nach (4) cal/Mol	$f_{osm.}$ nach (2)
		$M = 50000$. $RT/M = 0{\cdot}49 \cdot 10^{-3}$.		
1·0	1·28	0·56	1·01	1·17
2·5	3·20	1·68	3·02	1·35
5·0	6·38	3·60	6·48	1·50
7·5	9·52	6·03	10·8	1·68
10·0	12·65	8·95	16·1	1·86
14·9	18·9	14·7	26·5	2·05
19·8	25·0	22·2	40·0	2·33
		$M = 82000$. $RT/M = 0{\cdot}30 \cdot 10^{-3}$.		
2·0	2·56	0·80	1·45	1·33
5·0	6·38	2·48	4·45	1·66
7·5	9·52	4·4	7·9	1·95
10·0	12·65	6·1	11·0	2·03
14·9	18·9	10·8	19·5	2·43
19·8	25·0	16·6	29·9	2·80
29·5	37·0	32·6	58·6	3·70
		$M = 178000$. $RT/M = 0{\cdot}138 \cdot 10^{-3}$.		
2·5	3·20	0·55	0·99	1·57
5·0	6·38	1·44	2·6	2·07
7·5	9·52	2·5	4·5	2·39
10·0	12·65	3·9	7·0	2·78
19·8	25·0	12·2	21·9	4·4
		$M = 443000$. $RT/M = 0{\cdot}055 \cdot 10^{-3}$.		
2·5	3·20	0·30	0·54	2·1
5·0	6·38	0·78	1·40	2·6
7·5	9·52	1·52	2·74	3·4

[1] c = g Nitrocellulose/Liter Lösung; c' = g Nitrocellulose/100 g Lösung.

Tabelle 4. Freie Energie, Quellungsdruck und spezifisches Quellungsvolumen in konzentrierten Nitrocellulose-Acetonlösungen (*B*-Gebiet) bei 27° C.

Konzentration[1] a	Konzentration[1] c'	ΔT °C	$\Delta P/P_0 \cdot 10^2$ nach (19)[2]	$-\Delta F_1$ nach (20) cal/Mol	p_Q nach (29) Atm.	$s \cdot 10^3$ nach (30) l/g
			$M = 132000$ (Fraktion V).			
2·22	30·9	0·26	1·10	6·65	3·7	3·48
1·92	33·8	0·40	1·69	10·1	5·65	3·08
1·44	40·9	0·59	2·48	15·0	8·35	2·45
1·02	49·5	1·00	4·20	25·6	14·5	1·91
0·823	54·9	1·66	7·34	42·8	23·8	1·66
0·633	61·2	2·72	11·05	70·1	39·0	1·42
0·516	65·9	4·7	18·5	122	67·9	1·27
0·400	71·4	6·95	26·3	182	101	1·14
			$M = 183000$ (Fraktion III).			
2·70	27·0	0·175	0·74	4·47	2·5	4·08
2·05	33·5	0·33	1·40	8·45	4·7	3·24
1·135	46·8	$0{\cdot}74_5$	3·12	19·1	10·7	2·08
0·613	62·0	2·90	11·75	74·8	30·2	1·40
0·501	66·6	5·00	19·5	130	72·3	1·25
0·417	70·3	6·90	24·05	181	100·5	1·15
			$M = 370000$ (Fraktion I).			
3·30	23·2	0·115	0·49	2·95	1·65	4·85
2·72	26·9	0·195	0·83	5·0	2·8	4·05
1·99	33·4	0·36	1·52	9·2	5·1	3·2
1·218	45·1	0·595	2·50	15·2	8·45	2·40
1·018	49·5	1·06	4·41	27·0	15·0	1·91
0·803	55·5	1·52	6·28	38·9	21·6	1·65
0·670	59·2	2·94	11·8	75·2	41·8	1·48
0·561	64·0	4·05	15·9	103·5	57·6	1·33
0·505	66·4	4·98	19·2	127·5	70·9	1·27
0·455	68·7	6·60	25·7	169	94·0	1·21
			$M = 443000$ (nicht umgefällte Nitrocellulose).			
2·85	26·0	0·16	0·69	4·1	2·28	4·3
2·38	29·5	0·24	1·02	6·15	3·42	3·61
1·54	39·4	0·57	2·42	14·6	8·15	2·52
1·45	40·8	0·595	2·50	15·2	8·45	2·43
1·325	43·0	0·715	3·05	18·4	10·25	2·30
0·959	51·0	1·09	4·55	27·9	15·5	1·84
0·825	54·8	1·43	5·24	36·7	20·4	1·67
0·692	59·2	2·14	8·75	54·9	30·6	1·50
0·616	61·8	2·81	11·4	72·5	40·3	1·40
0·551	64·5	3·92	15·6	101·5	51·5	1·325
0·478	67·4	4·94	19·3	128·5	71·5	1·235
0·396	71·6	6·85	25·9	179	99·5	1·12

[1]) a = g Aceton/g Nitrocellulose; c' wie in Tabelle 3.

[2]) $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_d - P_0}{P_0} = \frac{P_d}{P_0} - 1.$

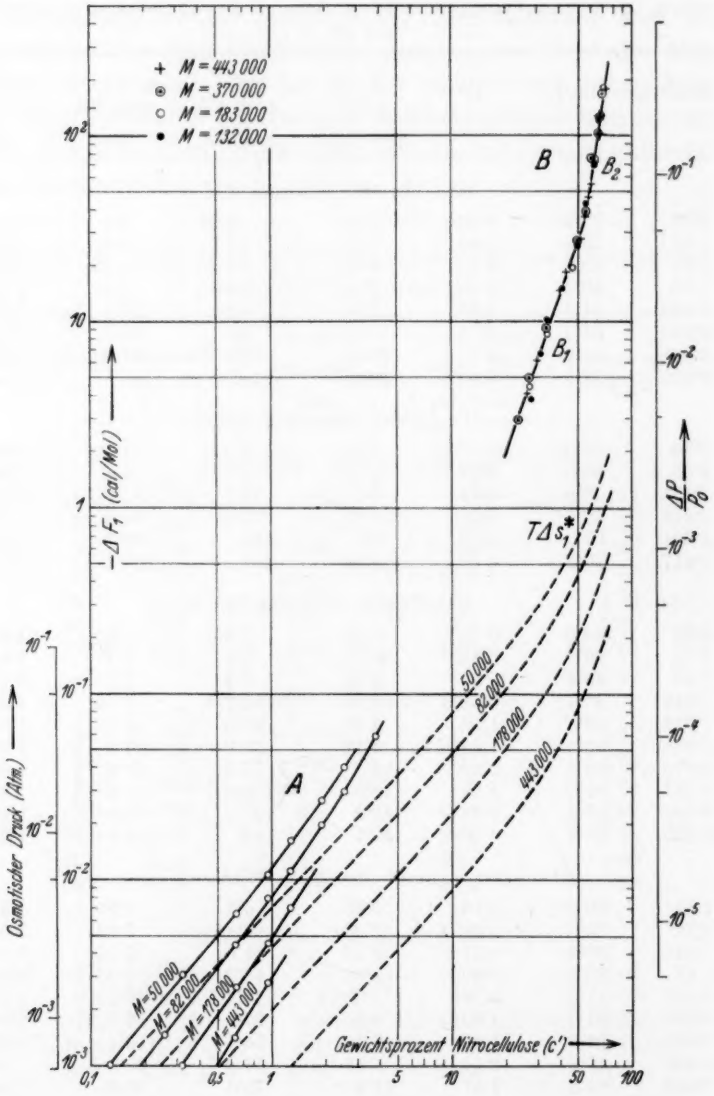


Fig. 4. Herabsetzung der freien Energie (ΔF_1) des Lösungsmittels in Nitrocellulose—Aceton-Lösungen verschiedener Konzentration. *A* osmotische Messungen. *B* Dampfdruckmessungen. $T\Delta s_1^*$ berechnete Werte für den durch die Mischungsentropie gegebenen Anteil der freien Energie (gestrichelte Linien).

Bezüglich der Meßbarkeit der mit der freien Energie des Lösungsmittels zusammenhängenden Größen läßt sich aus Fig. 4 folgendes erkennen. In dem mit A bezeichneten Gebiet ist die Messung des osmotischen Druckes leicht ausführbar. Dieser bewegt sich hier im Größenbereich von 10^{-3} bis 10^{-1} Atm.; das entspricht etwa 1 bis 100 cm Wassersäule. Im B-Gebiet hingegen ist die relative Dampfdruckerniedrigung mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode gut zu messen. Sie geht bis etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ herunter; das entspricht beim Aceton etwa 0·1° Temperaturdifferenz in den beiden Thermostaten. Zwischen den beiden Gebieten befindet sich noch eine Lücke, deren Überwindung zwar einige experimentelle Schwierigkeiten machen wird, aber nicht unmöglich ist[1]).

Betrachten wir die freie Energie in den beiden Gebieten, so fällt zunächst auf, daß diese im A-Gebiet stark vom Molekulargewicht abhängt, daß diese Abhängigkeit jedoch im B-Gebiet innerhalb der Fehlergrenzen verschwindet[2]). In letzterem ist die freie Energie des Lösungsmittels also allein vom Massenverhältnis der beiden Komponenten abhängig. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man als Ursache für die Abhängigkeit der freien Energie vom Molekulargewicht das Entropieglied ansieht. In die Figur sind mit gestrichelten Linien die nach (12) berechneten Mischungsentropien (multipliziert mit T) in den Lösungen der vier osmotisch durchgemessenen Nitrocellulosen eingezeichnet. Man sieht, daß die Mischungsentropien im A-Gebiet einen erheblichen Beitrag zur freien Energie des Lösungsmittels liefern, daß sie jedoch im B-Gebiet nur noch 1% und weniger der gemessenen freien Energie betragen, also innerhalb der Fehlergrenze verschwinden. Für Molekulargewichtsbestimmungen auf thermodynamischem Wege eignet sich am besten der Bereich zwischen 0·5 und 1%, da hier die osmotischen Drucke einerseits wegen ihrer

[1]) Die Messung von osmotischen Drucken in Konzentrationen über 5% ist bei Stoffen mit sehr hohen Molekulargewichten nicht mehr ohne weiteres ausführbar, weil die Lösungen außerordentlich zäh sind, so daß Einstellschwierigkeiten entstehen. Andererseits erfordert eine Verlängerung der B-Kurve nach niedrigeren als den bisher gemessenen Konzentrationen außerordentlich lange Einstellzeiten.

[2]) McBain und Rubenstein (J. physic. Chem. **34** (1930) 2330) sowie E. O. Kraemer und G. R. Sears (Rheologie **2** (1931) 292) fanden, daß im Gebiet geringer Quellungsgrade (bis zu etwa 50% Flüssigkeitsaufnahme; B_2-Gebiet) die Flüssigkeitsaufnahme unabhängig von der Viscosität der quellenden Substanz ist. Sie zogen jedoch daraus nicht den Schluß, daß die Quellung unabhängig vom Molekulargewicht ist.

Größe gut gemessen werden können und andererseits noch genügend stark vom Molekulargewicht abhängen[1]).

Bemerkenswert ist der Knick in der $\Delta F_1(c')$-Kurve, der mitten im B-Gebiet liegt und dieses in zwei Untergebiete B_1 und B_2 gliedert. Es ist zu vermuten, daß oberhalb des Knickpunktes die Bindung des Lösungsmittels in anderer Weise erfolgt als unterhalb desselben. Hierauf wird in den nächsten Abschnitten noch näher eingegangen.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, kann die Differenz der freien Energie und der Mischungsentropie ($T\Delta s_1^*$) einerseits auf zusätzlichen statistischen Effekten, andererseits auf der durch VAN DER WAALSschen Kräfte bedingten Verdünnungswärme ($-\Delta w_1$) beruhen. Für das A-Gebiet ist in einer früheren Arbeit, wie bereits erwähnt, nachgewiesen worden, daß das Auftreten einer positiven Verdünnungswärme den Effekt bedingt (vgl. Tabelle 1). Um auch für das B-Gebiet diese Frage zu entscheiden, wurden Quellungsmessungen bei zwei Temperaturen ausgeführt.

b) Die Verdünnungswärme.

Die differentiale molare Verdünnungswärme ($-\Delta w_1$) wurde durch Messung des Dampfdruckes des gequollenen Systems bei zwei Temperaturen (8° und 28° C) bestimmt. Durch Einsetzen von (6) in (7) ergibt sich:

$$\Delta w_1 = RT'T'' \frac{\ln (P_d/P_0)' - \ln (P_d/P_0)''}{T'' - T'}. \tag{21}$$

Man bekommt eine übersichtlichere Beziehung, wenn man die Verdünnungswärmen als Bruchteile der freien Energien angibt.

$$\frac{\Delta w_1}{\Delta F_1} = \frac{RT'T''}{RT_m \ln (P_d/P_0)} \cdot \frac{\ln (P_d/P_0)' - \ln (P_d/P_0)''}{T'' - T'}. \tag{22}$$

T_m ist hierbei die mittlere Temperatur zwischen T' und T''. Da wir bei kleinen Unterschieden der beiden Temperaturen das arithmetische gleich dem geometrischen Mittel setzen können, erhalten wir statt (22)

$$\frac{\Delta w_1}{\Delta F_1} = \frac{T_m}{T'' - T'} \cdot \frac{\log (P_d/P_0)' - \log (P_d/P_0)''}{\log (P_d/P_0)_m}. \tag{23}$$

Der Index m bezeichnet die zur mittleren Temperatur (hier 18°) gehörenden Größen. Die Anwendbarkeit der Gleichung (23) ist daran gebunden, daß bei den zwei Meßtemperaturen die Zusammensetzung des Systems genau übereinstimmt. Das ist jedoch mit der hier an-

[1]) Allerdings ist auch in diesem Gebiet die VAN 'T HOFFsche Gleichung zur Auswertung nicht verwendbar, sondern man muß hier andere Beziehungen verwenden. Vgl. G. V. SCHULZ, loc. cit. II und IV.

gewandten Versuchsanordnung nur sehr schwierig zu erreichen, da bei dieser zwar eine bestimmte Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermostaten und damit eine bestimmte Dampfdruckerniedrigung genau eingestellt werden kann, die Aufnahme des Lösungsmittels sich jedoch von selbst einstellt. Man kann also nur ungefähr gleiche Zusammensetzungen bei den zwei Temperaturen erhalten (die selbstverständlich genau abgelesen werden) und muß diese dann korrigieren. Zu diesem Zweck braucht man eine Interpolationsgleichung, die es ermöglicht, aus den zu ungefähr gleichen Konzentrationen gehörenden Dampfdruckerniedrigungen diejenigen Dampfdruckerniedrigungen auszurechnen, die zu genau gleichen Konzentrationen gehören.

Man findet empirisch

$$-\log (P_d/P_0) = k a^n, \qquad (24)$$

worin a die von 1 g Nitrocellulose aufgenommene Menge Aceton (in Gramm) ist (vgl. Fig. 5). Der Exponent n ist unabhängig von der Temperatur. Setzen wir (24) in (23) ein und bezeichnen alle zur niedrigen Temperatur gehörenden Größen mit einem Strich, die zur höheren Temperatur gehörenden mit zwei Strichen, so erhalten wir

$$\frac{\Delta w_1}{\Delta F_1} = \frac{T_m}{T'' - T'} \cdot \frac{k' a'^n - k'' a''^n}{(k a^n)_m}. \qquad (25)$$

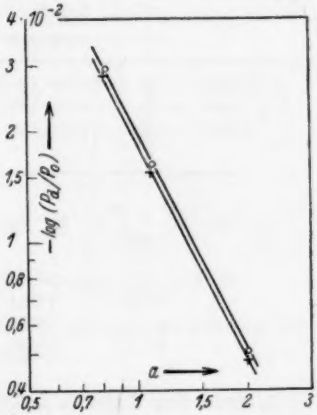


Fig. 5. Interpolationsfigur nach Gleichung (5).
+ Messungen bei 8°.
○ Messungen bei 28°.

Da nun a, wie gesagt, bei der Bestimmung von Δw_1 konstant gehalten werden muß, ist $a = a' = a''$, und wir erhalten

$$\frac{\Delta w_1}{\Delta F_1} = \frac{T_m}{T'' - T'} \cdot \frac{k' - k''}{k_m}. \qquad (26)$$

Praktisch wurde folgendermaßen vorgegangen. Es wurde bei zwei Meßtemperaturen (T_0), 8° und 28° C, eine derartige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Thermostaten eingestellt, daß ungefähr gleich viel Aceton in beiden Fällen aufgenommen wurde. Die aufgenommene Menge wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes (vgl. Abschnitt II) genau abgelesen. Diese Bestimmungen wurden für drei Konzentrationen in einem Konzentrationsbereich gemacht, in dem einerseits die Meßgenauigkeit genügend groß war und andererseits die Einstellzeiten nicht zu lang waren. Der Exponent n wurde

graphisch nach nebenstehender Interpolationsfigur (Fig. 5) ermittelt. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich $n = -1{\cdot}94$. Mit Hilfe dieses Wertes für n und der gemessenen Werte für a und $\log(P_d/P_0)$ wurde dann für jeden Meßpunkt k nach (24) ausgerechnet[1]). Diese Werte von k wurden zur Bestimmung von Δw_1 in Gleichung (26) eingesetzt. Die Rechnung ist in Tabelle 5 ausgeführt.

Tabelle 5. Bestimmung von Δw_1.

Nr.	Messung bei 8° C ($T_0' = 281°$)				Messung bei 28° C ($T_0'' = 301°$)			
	a'	ΔT °C	$-\log(P_d/P_0)'$ nach (19)	$k' \cdot 10^2$ nach (24)	a''	ΔT °C	$-\log(P_d/P_0)''$ nach (19)	$k'' \cdot 10^2$ nach (24)
1	0·827	1·40	$2{\cdot}971 \cdot 10^{-2}$	2·045	0·813	1·52	$2{\cdot}813 \cdot 10^{-2}$	1·884
2	1·098	0·76	$1{\cdot}610 \cdot 10^{-2}$	1·939	1·090	0·83	$1{\cdot}532 \cdot 10^{-2}$	1·815
3	1·995	0·240	$0{\cdot}510 \cdot 10^{-2}$	1·950	1·995	0·260	$0{\cdot}481 \cdot 10^{-2}$	1·831

Nr.	$(k' - k'') \cdot 10^2$	$k_m \cdot 10^2$	$\Delta w_1/\Delta F_1$ nach (26)	$-\Delta F_1$ 18° C cal/Mol	$-\Delta w_1$ 18° C cal/Mol	c'_{mittel}
1	0·161	1·964	1·20	38·4	46	55·1
2	0·124	1·882	0·95	20·9	20	47·7
3	0·119	1·890	0·90	6·63	6	33·5

Aus der Tabelle geht hervor, daß in dem untersuchten Bereich (33 bis 55% Nitrocellulose) die Verdünnungswärme ungefähr gleich der Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels ist. Die Abweichung des Quotienten $\Delta w_1/\Delta F_1$ vom Werte 1 liegt noch ungefähr innerhalb der Fehlergrenzen, für die sich bei Berücksichtigung aller Faktoren etwa $\pm 15\%$ ergibt. Die starke Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels in Systemen mit hoher Nitrocellulosekonzentration hängt also im wesentlichen nicht mit einer Erhöhung der Entropie zusammen, sondern wird von der energetischen Wechselwirkung der beiden Komponenten bestimmt. Man kann in dem untersuchten Gebiet das System Aceton—Nitrocellulose näherungsweise als ideale konzentrierte Lösung bezeichnen.

[1]) Daß die k'- und k''-Werte in Tabelle 5 nicht völlig konstant sind, rührt daher, daß Gleichung (24) nur näherungsweise gültig ist. Die Resultate werden dadurch nicht berührt, da wir hier die Gleichung nur als Interpolationsformel benutzen. Das Einsetzen der k-Werte an Stelle von $\log(P_d/P_0)$ in Gleichung (23) hat die Bedeutung, daß wir die Punkte in Fig. 5 parallel zur Geraden so verschieben, daß je zwei zusammengehörige Meßwerte genau untereinander zu liegen kommen.

Der Gang des Quotienten $\Delta w_1/\Delta F_1$ von 0·90 bei der geringen Konzentration bis zu 1·20 bei der hohen Konzentration, scheint allerdings reell zu sein. Auch die Funktion zwischen ΔF_1 und der Konzentration zeigt nach den im vorigen Abschnitt gebrachten Messungen eine Unstetigkeit bei 55%, die darauf hinweist, daß in dem Gebiet oberhalb 55% (B_2-Gebiet) eine andere Bindungsart des Lösungsmittels eintritt als bei niedrigeren Konzentrationen.

In der Fig. 6 ist eine graphische Darstellung der Verdünnungswärmen, soweit sie bisher bestimmt wurden (Tabelle 1 und 5), angegeben. Man sieht, daß diese im Konzentrationsbereich von 1 bis

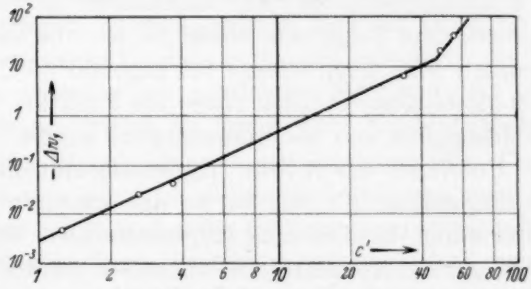


Fig. 6. Differentiale molare Verdünnungswärme ($-\Delta w_1$) in Abhängigkeit von der Nitrocellulosekonzentration.

55% um etwa vier Größenordnungen variieren. Zwischen 1 und 45% liegen die Punkte im logarithmischen System auf einer Geraden. Sie lassen sich also in diesem Bereich durch die Gleichung

$$\Delta w_1 = \text{const} \cdot c'^{m}, \tag{27}$$

die bereits OKAMURA[1]) verwendet, wiedergeben.

c) Diskussion.

Wir können das Ergebnis der Messungen folgendermaßen zusammenfassen.

1. Im A-Gebiet, das ungefähr von 0·1 bis 5% Nitrocellulose reicht, sind die Lösungen als regelmäßige aufzufassen, d. h. die freie

[1]) I. OKAMURA, Kolloid-Z. **65** (1933) 175. Nach OKAMURA ist

$$-\Delta w_1 = 4{\cdot}57 \cdot 10^{-6} \cdot c'^{3} \cdot 58$$

(auf Mole Aceton umgerechnet; daher der Faktor 58). Rechnet man hiernach die Verdünnungswärme für die drei in Tabelle 5 angegebenen Konzentrationen 33·5 bzw. 47·7 bzw. 55·1 aus, so erhält man 9·9 bzw. 28·5 bzw. 44·5 cal/Mol. Die Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werte ist nicht vollständig, aber auch nicht schlechter als man erwarten kann, denn die hier und in der OKAMURAschen Arbeit benutzten Nitrocellulosen sind nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar.

Energie des Lösungsmittels ΔF_1 setzt sich aus zwei Anteilen additiv zusammen, die durch Wärmetönung und Mischungsentropie bestimmt sind. Die beiden Anteile sind gut nebeneinander meßbar, da sie in der gleichen Größenordnung liegen. Deshalb lassen sich in diesem Gebiet auch Molekulargewichtsbestimmungen auf osmotischem (oder allgemeiner thermodynamischem) Wege ausführen.

2. Im B-Gebiet, das etwa von 20 bis 70% durchgemessen ist, ist die freie Energie überwiegend durch das Energieglied Δw_1 bestimmt. Das von der Mischungsentropie herrührende Glied $T\Delta s_1^*$ ist im Verhältnis zum gesamten Effekt so gering, daß kein merklicher Einfluß des Molekulargewichtes mehr festzustellen ist. Im B-Gebiet lassen sich wieder zwei Teilgebiete unterscheiden, die als B_1 und B_2 bezeichnet wurden und deren Grenze bei ungefähr 55% Nitrocellulose liegt. Bei dieser Konzentration macht die Funktion, die die freie Energie in Abhängigkeit von der Konzentration angibt, einen Knick (vgl. Fig. 4). Unterhalb des Knicks (B_1-Gebiet) läßt sich die differentiale Mischungswärme ($-\Delta w_1$) bis zu den kleinsten Konzentrationen herunter durch die Gleichung (27) ausdrücken. Oberhalb desselben steigt sie mit der Konzentration wesentlich stärker an. Gleichzeitig nimmt in diesem Konzentrationsbereich der Absolutwert von Δw_1 schneller zu als der von ΔF_1, woraus sich die Möglichkeit ergibt, daß oberhalb von 55% $\Delta F_1 > \Delta w_1$ wird. Das würde bedeuten, daß die Entropie des Lösungsmittels bei geringen Quellungsgraden (weniger als 4 Mol Aceton pro Glukoserest) bei der Aufnahme in das quellende System nicht zu-, sondern abnimmt [vgl. Gleichung (3)].

R. Katz[1]) entwickelte bekanntlich auf Grund seiner Messungen an einigen begrenzt quellbaren Gelen (Casein, Cellulose und Nucleinsäure in Wasser) die Vorstellung, daß bei der Quellung die Abnahme der freien Energie und des Wärmeinhaltes einander gleich sind. Später wiesen Fricke und Lüke[2]) durch Messung des Dampfdruckes und der Quellungswärme an ähnlichen Systemen (Agar-Agar, Casein und Keratin in Wasser) nach, daß bei Konzentrationen von mehr als 50% die differentiale Quellungswärme größer als die Abnahme der freien Energie des Lösungsmittels ist. Bei geringeren Konzentrationen scheint sich nach den Messungen dieser Autoren das Verhältnis der beiden Größen umzukehren. Ein ähnliches Verhalten hatten die

[1]) R. Katz, Kolloid-Beih. **9** (1917) 116. [2]) R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **36** (1930) 309.

gleichen Autoren früher für die wässerigen Lösungen einer Reihe von Elektrolyten nachgewiesen[1]).

Durch die hier vorgelegten Messungen wird gezeigt, daß im System Nitrocellulose—Aceton im B_1-Bereich die KATZsche Vorstellung in erster Näherung zutrifft. Bei höheren Konzentrationen scheint eher ein Verhalten, wie es FRICKE für hochkonzentrierte Lösungen vorfindet, vorzuliegen. Der Schnittpunkt der ΔF_1- mit der Δw_1-Funktion läge dann etwa bei 55% Nitrocellulose. (Das höher konzentrierte Gebiet soll jetzt mit einer verbesserten Apparatur genauer durchgemessen werden.) Durch den Befund, daß bei der Quellung keine wesentliche Erhöhung der Entropie des Lösungsmittels stattfindet, ist nachgewiesen, daß die Quellung nicht durch molekularstatistische Erscheinungen, sondern durch die Wirksamkeit von Kräften zwischen dem quellenden Stoff und dem Lösungsmittel zustande kommt, wie es als erster wohl KATZ angenommen hat.

Aus einer eingehenden Berücksichtigung des Verhaltens der Entropie können wir noch genauere Aufklärung über diese Kräfte erhalten. Für den Fall, daß die Entropie des Lösungsmittels bei Aufnahme in das quellende System steigt (besonders, wenn sie gleich der Mischungsentropie ist), daß also die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems beim Quellen größer wird, können wir annehmen, daß die darin befindlichen Lösungsmittelmoleküle leicht beweglich, jedenfalls nicht an bestimmte Stellen gebunden sind. In diesem Fall kann man das System als eine Lösung des „Lösungsmittels" in dem quellenden Stoff auffassen. Nimmt jedoch die Entropie des Lösungsmittels und damit auch die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems ab, so können wir den Schluß ziehen, daß die aufgenommenen Lösungsmittelmoleküle nicht mehr frei diffundieren können, sondern ähnlich wie in einem Kristallgitter an bestimmte Stellen fixiert sind. In diesem Fall kann man das System nicht mehr ohne weiteres als eine Lösung auffassen, sondern es hat eher den Charakter einer chemischen Verbindung zwischen zwei Komponenten (die allerdings durch Nebenvalenzkräfte zustande kommt).

Hierin scheint molekulartheoretisch der Unterschied zwischen dem B_1- und dem B_2-Gebiet zu bestehen. In den nächsten Abschnitten werden für diese Auffassung weitere Gründe erörtert.

[1]) R. FRICKE und L. HAVESTADT, Z. Elektrochem. **33** (1927) 441. R. FRICKE und J. LÜKE, Z. Elektrochem. **35** (1929) 631.

IV. Morphologie der Quellung (molekulare und kapillare Quellung).

Durch eine thermodynamische Analyse des Quellungsvorganges, wie sie vorangehend ausgeführt wurde, läßt sich zeigen, daß die Aufnahme des Lösungsmittels zum überwiegenden Teile durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der beiden Komponenten zustande kommt. Will man zu einem tieferen Verständnis dieser Kraftwirkungen vordringen, so hat man zunächst zwei Fragen genauer zu untersuchen:

1. Die nach der räumlichen Anordnung der Moleküle des hochmolekularen Stoffes und des Lösungsmittels im gequollenen System.

2. Die nach der Abhängigkeit der Energieäußerungen der Quellung vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten.

Eine Beantwortung dieser beiden Fragen ermöglicht es, die Wirkungsweise dieser Kräfte in der Umgebung der Moleküle genauer zu erfassen. In diesem Abschnitt wird die ersterwähnte Frage untersucht.

Nachdem man durch polarisationsoptische (NÄGELI) und röntgenographische Untersuchungen festgestellt hatte, daß die Fasern der Cellulose und ihrer Derivate kristalline Bereiche besitzen, erhob sich die Frage, ob die Flüssigkeit beim Quellungsvorgang in das Innere dieser Bereiche eindringt, oder ob sie nur in den weniger geordneten Bereichen (etwa an der Oberfläche der Kristallite) verbleibt. NÄGELI bezeichnete diese beiden Möglichkeiten als intramicellare bzw. intermicellare Quellung, und KATZ[1]) zeigte später, daß man dieselben durch Röntgenanalyse voneinander unterscheiden kann: Im ersten Fall wird das Gitter ausgeweitet, im zweiten Fall bleiben die Interferenzen erhalten, da die Gitterabstände der kristallinen Bereiche dabei nicht verändert werden.

Während man früher annahm, daß die kristallinen Bereiche der Cellulose (NÄGELIsche Micelle) klar umgrenzt seien, hat sich neuerdings der Micellbegriff als nicht mehr ganz zutreffend erwiesen. Durch die Arbeiten von FREY-WYSSLING[2]), SAUTER[3]) und KRATKY[4]) ist gezeigt worden, daß die kristallisierten Bereiche mehr oder weniger kontinuierlich in die ungeordneten bzw. weniger geordneten Bereiche

[1]) J. R. KATZ, Erg. exakt. Naturwiss. **3** (1924) 348. [2]) A. FREY-WYSSLING, Protoplasma **25** (1936) 261; **27** (1937) 372. — Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, J. Springer, Berlin 1935. [3]) E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83, 117; **36** (1937) 427. [4]) O. KRATKY und F. SCHOSSBERGER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 145.

übergehen, so daß in der Cellulose keine umgrenzten Kristallite existieren. Es erscheint mir in Übereinstimmung mit SAUTER[1]) daher nicht als zweckmäßig, die Quellungserscheinungen zu eng mit dem Micellbegriff zu verknüpfen[2]). Die beiden Arten der Quellung lassen sich dann folgendermaßen unterscheiden.

Die eine Möglichkeit ist die, daß die Anziehungskräfte zwischen den Makromolekülen und denen des Lösungsmittels größer sind als die der Makromoleküle (bzw. der Lösungsmittelmoleküle) untereinander. In diesem Fall wird sich jedes Makromolekül einzeln mit Lösungsmittel umgeben (Solvatation), unabhängig davon, ob es sich in einem geordneten Bereich befindet oder nicht. Dadurch bildet sich eine homogene Verteilung zwischen Lösungsmittel und quellendem Stoff aus. Es lassen sich hierbei noch die beiden Möglichkeiten unterscheiden, daß entweder die solvatisierten Moleküle ein neues Gitter mit anderen Interferenzen, als sie das ursprüngliche Gitter hatte, aufbauen[3]), oder daß der Gitteraufbau zerstört wird. Da dieser Vorgang sich an jedem einzelnen Molekül abspielt, bezeichnet man ihn zweckmäßig als molekulare Quellung. Man kann annehmen, daß diese Art der Quellung immer dann eintritt, wenn sich die Substanz im Überschuß des Quellungsmittels löst (unbegrenzte Quellung)[4]).

Sind andererseits die Anziehungskräfte der Makromoleküle untereinander größer als die zum Lösungsmittel, so wird dieses nicht in die kristallisierten Bereiche eindringen können. Der Bau der Cellulosefasern gibt jedoch auch in diesem Fall die Möglichkeit einer sehr erheblichen Aufnahme von Flüssigkeit. Einerseits durchzieht nach FREY-WYSSLING (loc. cit.) die aus Cellulose aufgebauten Pflanzenteile ein Kapillarsystem, dessen Wände ein hohes Adsorptionsvermögen für Flüssigkeiten und Gase aller Art haben. Andererseits enthalten nach SAUTER (loc. cit.) die Cellulosefasern stets Faseranteile, die fibrillär beinahe herunter bis zu den molekularen Dimensionen aufgespalten sind („lineares Gitter"). In diesen Teilen der Fasern sind

[1]) E. SAUTER, loc. cit. [2]) Die Schwierigkeiten des Micellbegriffes werden sehr einleuchtend in dem Buch von FREY-WYSSLING, Submikroskopische Struktur des Protoplasmas und seiner Derivate, Berlin 1938, beschrieben. [3]) Solche Fälle sind besonders von K. HESS und K. TROGUS untersucht worden (Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 161; **7** (1930) 17). [4]) Der umgekehrte Schluß ist dagegen nicht ohne weiteres zwingend. Es ist denkbar, daß sich eine Solvatverbindung bildet, die im Überschuß des Quellmittels nicht in Lösung geht. Vgl. G. V. SCHULZ, loc. cit. III (S. 355).

die Makromoleküle nur sehr unvollkommen untereinander abgesättigt, so daß noch beträchtliche Nebenvalenzkräfte für die Aufnahme von Flüssigkeitsmolekülen zur Verfügung stehen. Diese Art der Flüssigkeitsaufnahme ist also heterogen; sie ist mit der Adsorption zu vergleichen, wenn auch nicht völlig mit ihr identisch. Man bezeichnet sie zweckmäßigerweise als kapillare Quellung. Auch umgefällte Cellulosen und ihre Derivate haben eine sehr ausgeprägte Kapillarstruktur, die zwar sicher nicht mit der der nativen Fasern übereinstimmt, jedoch Anlaß zu ausgeprägten kapillaren Quellungserscheinungen gibt[1]).

Die in dieser Arbeit untersuchte Aufnahme von Aceton durch Nitrocellulose ist als molekulare Quellung anzusehen. Das ergibt sich daraus, daß bei den vier durchgemessenen Präparaten, deren submikroskopische Struktur zweifellos völlig verschieden ist, die Abhängigkeit der freien Energie von der Konzentration die gleiche ist. Hinsichtlich ihres kapillaren Aufbaues müssen sich die Präparate sehr stark unterscheiden, da bei dem nitrierten Baumwollpräparat die native Struktur noch weitgehend erhalten, jedoch bei den umgefällten Produkten vollständig zerstört sein mußte. Weiter ist anzunehmen, daß infolge der verschiedenen Molekulargewichte auch die Kapillarstruktur der umgefällten Präparate nicht identisch war. Daß hiervon die Flüssigkeitsaufnahme nicht beeinflußt wurde, beweist, daß diese ein molekularer und kein kapillarer Vorgang ist[1]).

Es sei noch ein Befund mitgeteilt, aus dem hervorgeht, daß die Kapillarstruktur der nicht umgefällten von der der umgefällten Nitrocellulosen verschieden ist. Man beobachtet leicht, daß bei einem bestimmten Acetongehalt die Nitrocellulose „sintert", d. h. die faserige Struktur des Präparates verschwindet, und es die Gestalt etwa eines kleinen Badeschwammes annimmt. Die größeren Löcher in dem Präparat bleiben dann übrigens bis zu sehr viel höheren Acetongehalten erhalten, so daß auch etwa 25% ige Lösungen von Nitrocellulose in Aceton noch nicht im eigentlichen Sinne flüssig sind. Die folgende Tabelle gibt die Sinterungspunkte an.

---

[1]) In diesem Zusammenhang sind auch die Gallerten von Cellulose und Cellulosederivaten zu nennen, deren Konsistenzeigenschaften von O. Kratky (loc. cit., S. 34) und P. H. Hermanns (Kolloid-Z. **81** (1937) 143, 300; **82** (1938) 58; **83** (1938) 71) untersucht wurden. Bei diesen handelt es sich um heterogene Systeme mit sehr großer Entwicklung der inneren Oberfläche, die sich übrigens, wie die Synäresiserscheinungen zeigen, nicht im Gleichgewicht befinden, und daher mit den in dieser Arbeit untersuchten Systemen nicht vergleichbar sind. [2]) Die Aufnahme von Wasserdampf durch Cellulose ist bereits von Katz (loc. cit.) als kapillare (intermicellare) Quellung erkannt worden.

Tabelle 6. Sinterungspunkte.

Präparat	Molekulargewicht	g Aceton/g Nitrocellulose am Sinterungspunkt
Nitrocellulose (nicht umgefällt) . .	443000	1·45
Fraktion I	370000	1·01
Fraktion V	132000	1·00

Man erkennt, daß der Sinterungspunkt in diesem Bereich nicht vom Molekulargewicht, dagegen stark von der inneren Struktur der Präparate abhängt. Die nicht umgefällte Nitrocellulose sintert bei einem um 40% höheren Acetongehalt als die umgefällten Produkte. Dieses Ergebnis zeigt übrigens, daß man aus dem mechanischen Verhalten hochmolekularer Lösungen nicht ohne weiteres Schlüsse auf ihre thermodynamischen Eigenschaften ziehen darf.

Vielfach wird angenommen, daß in den konzentrierteren Lösungen hochmolekularer Stoffe Molekülaggregate (Micellen) vorhanden sind. In einer vorangegangenen Arbeit[1]) konnte durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes nachgewiesen werden, daß dieses in guten Lösungsmitteln nicht der Fall ist. Im Konzentrationsbereich von 1 bis 3% sind die Lösungen von Nitrocellulose in Aceton molekulardispers. Wir können auf Grund der neuen, hier mitgeteilten Versuche nunmehr die Aussage machen, daß derartige Lösungen von den kleinsten bis zu den höchsten Konzentrationen völlig homogen sind. Das ist besonders im Hinblick auf die im nächsten Abschnitt behandelte Frage nach der Natur der Solvatationskräfte und dem Mechanismus der durch sie bedingten Abweichungen vom „idealen" Verhalten von Bedeutung.

Die auffälligste Eigenschaft gequollener Gele ist ihre eigenartige Konsistenz, die sie auch bei einem Flüssigkeitsgehalt, der einem Mehrfachen ihres Trockenvolumens entspricht, noch eher einem (plastischen) Festkörper als einer Flüssigkeit ähnlich erscheinen läßt. H. Staudinger zeigte, daß diese mechanischen Eigenschaften sehr stark von der Größe und Gestalt der Makromoleküle abhängen[2]). Nur langgestreckte Moleküle erheblicher Größe zeigen diese Erscheinungen, und in einer polymerhomologen Reihe nimmt die Festigkeit der Gele mit dem Molekulargewicht sehr stark zu. Staudinger entwickelte die Vorstellung, daß der Widerstand, den ein Gel seiner Deformation entgegensetzt, dadurch zustande kommt, daß die langgestreckten Moleküle sich in ihren Bewegungen gegenseitig behindern. Die Auffassung, daß die Konsistenzeigenschaften der Gele weniger durch Anziehungskräfte zwischen den beiden Komponenten als durch einen Gestaltsfaktor

[1]) G. V. Schulz, loc. cit., IV. [2]) H. Staudinger, Kolloid-Z. **54** (1931) 135; Buch, S. 138ff. Ferner H. Staudinger und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 257.

der Makromoleküle zustande kommen, wird durch diese Arbeit stark gestützt; denn es zeigte sich, daß die energetische Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten im B-Gebiet vom Molekulargewicht unabhängig ist. Wir müssen also scharf zwischen den mechanischen und den thermodynamischen Eigenschaften der hochmolekularen Lösungen unterscheiden.

V. Der Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose.

a) Empirische Beziehungen zwischen Quellungsdruck, osmotischem Druck und Konzentration.

Im Abschnitt III wurde nachgewiesen, daß die Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels — abgesehen von dem durch die Mischungsentropie bedingten Betrag $T\Delta s_1^*$ — in erster Näherung durch die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte zustande kommt. Um weiteren Aufschluß über die Natur dieser Kräfte zu erhalten, ist der im Abschnitt IV geführte Nachweis wichtig, daß im ganzen Konzentrationsbereich die Aufnahme des Lösungsmittels homogen erfolgt. Das Aceton lagert sich also zwischen die Moleküle der Nitrocellulose ein und diese werden im Maße wie die Menge des Lösungsmittels vermehrt wird, auseinandergedrängt. Da wir somit über die räumliche Anordnung der Moleküle in dem untersuchten Zweistoffsystem — wenigstens in großen Zügen — Bescheid wissen, muß es möglich sein, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Kraftwirkungen auf die räumliche Struktur des Kraftfeldes in der Umgebung der Moleküle Schlüsse zu ziehen.

Im Abschnitt IIIb wurde bereits eine empirische Beziehung (24) zwischen der Dampfdruckerniedrigung und der Konzentration benutzt, die allerdings nur in einem engeren Konzentrationsgebiet gültig ist und daher nur als Interpolationsformel dienen kann. Es zeigt sich, daß man zu einer Beziehung kommt, die in einem sehr viel größeren Bereich gültig ist, wenn man statt der freien Energie den Quellungsdruck bzw. den osmotischen Druck in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Von FREUNDLICH und POSNJAK[1]) wurde durch direkte Messung des Quellungsdruckes p_Q (in Atm.) in Abhängigkeit von der Konzentration die Beziehung

$$p_Q = k\mathfrak{s}^{-\nu} \tag{28a}$$

gefunden, worin $\mathfrak{s}$ das Volumen in Litern[2]) ist, zu dem 1 g der Substanz

[1]) E. POSNJAK, Kolloid-Beih. **3** (1912) 417. Die Formulierung ist hier etwas anders als FREUNDLICH und POSNJAK sie gegeben haben. [2]) Wir rechnen $\mathfrak{s}$ in l/g, da sich dann ein einfacherer Zusammenhang mit den osmotischen Messungen ergibt.

aufgequollen ist. Wir können $\mathfrak{s}$ als spezifisches Quellungsvolumen bezeichen. k und ν sind Konstanten.

Aus den in Tabelle 4 angegebenen Messungen können wir die gleichen Größen für das System Aceton—Nitrocellulose berechnen. Den Quellungsdruck bestimmen wir aus der Dampfdruckerniedrigung nach der aus (5) und (6) folgenden Gleichung

$$p_Q = -\frac{RT}{v_1} \ln \frac{P_d}{P_0}. \tag{29}$$

Das spezifische Quellungsvolumen ist aus den Massen (in Gramm) m_1 und m_2 von Aceton und Nitrocellulose und den spezifischen Gewichten σ_1 und σ_2 der Komponenten nach der Gleichung

$$\mathfrak{s} = \frac{m_1/\sigma_1 + m_2/\sigma_2}{1000\, m_2} \tag{30}$$

zu berechnen (der Faktor 1000 kommt daher, weil $\mathfrak{s}$ in l/g gerechnet wird). Die Volumkonzentration bei der Quellung, die in homöopolaren Systemen nur gering ist, vernachlässigen wir.

Für die Dichte des Acetons wurde 0·78 gesetzt. Die Dichte der Nitrocellulose wurde folgendermaßen bestimmt. Eine konzentrierte Nitrocelluloselösung in Aceton wurde zu einem dicken Film eingetrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum nachgetrocknet. Der Film wurde in kleine Stücke geschnitten und im Pyknometer unter Wasser deren Dichte bestimmt. Eine andere Menge wurde in Aceton gelöst, die Dichte der Lösung bestimmt und daraus die Dichte der Nitrocellulose berechnet. Es ergab sich in beiden Fällen übereinstimmend 1·60.

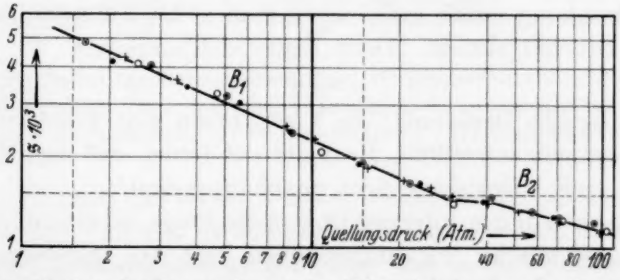


Fig. 7. Spezifisches Quellungsvolumen in Abhängigkeit vom Quellungsdruck im System Aceton—Nitrocellulose. (Bedeutung der Punktbezeichnungen wie in Fig. 4.)

In der 6. und 7. Spalte der Tabelle 4 sind die nach (29) und (30) berechneten Werte für p_Q und $\mathfrak{s}$ zusammengestellt. In Fig. 7 sind diese Werte für die vier durchgemessenen Nitrocellulosen im logarithmischen System graphisch aufgetragen. Hierbei muß, wenn Gleichung (28) zutrifft, eine Gerade resultieren. Es lassen sich in der

Figur wieder deutlich die beiden Gebiete B_1 und B_2 unterscheiden. Im B_1-Gebiet gilt die FREUNDLICH-POSNJAKsche Gleichung (28) sehr gut, wie die Linearität der Kurve zeigt. Die Konstanten haben die Werte $\nu = 2{\cdot}35$ und $k = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$. Ebenso wie die freie Energie ist natürlich auch der Quellungsdruck in diesem Gebiet vom Molekulargewicht unabhängig, und damit auch die Konstanten k und ν.

In früheren Arbeiten[1]) wurde nachgewiesen, daß man auf folgendem Wege einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und dem Quellungsdruck findet. Man kann die Abweichungen des osmotischen Druckes vom VAN 'T HOFFschen Gesetz dadurch erfassen, daß man den Molekülen des gelösten Stoffes ein Wirkungsvolumen zuschreibt, das größer als ihr Trockenvolumen ist und vom Gesamtvolumen (entsprechend einer VAN DER WAALSschen bzw. BUDDEschen Volumkorrektur) abzuziehen ist. Man kommt dann zu der Gleichung

$$p = \frac{RTc}{M(1 - c\mathfrak{s}')}, \tag{31}$$

worin $\mathfrak{s}'$ das spezifische Wirkungsvolumen[2]) ist, d. h. das Volumen (in Litern), das in der gekennzeichneten Weise von 1 g des Gelösten beansprucht wird. Man rechnet es nach der aus (31) folgenden Gleichung

$$\mathfrak{s}' = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM} \tag{32}$$

aus. Es zeigt sich, daß $\mathfrak{s}'$ von der Konzentration, vom Molekulargewicht und vom osmotischen Druck abhängt. Eine besonders einfache Beziehung erhält man, wenn man $\mathfrak{s}'$ als Funktion des osmotischen Druckes auffaßt. Dann ergibt sich empirisch

$$p = k\mathfrak{s}'^{-\nu}, \tag{28b}$$

also die gleiche Beziehung, die FREUNDLICH und POSNJAK für den Quellungsdruck aufstellten. Es ergibt sich ferner, daß die Konstanten k und ν vom Molekulargewicht unabhängig sind[3]).

Von besonderem Interesse ist nun die Frage, ob diese Konstanten für das osmotische Wirkungsvolumen und das Quellungsvolumen übereinstimmen. Man kann das nachprüfen, indem man $\mathfrak{s}$ bzw. $\mathfrak{s}'$ gegen den Quellungsdruck bzw. den osmotischen Druck logarithmisch

[1]) G. V. SCHULZ, loc. cit. I und II. [2]) In früheren Arbeiten wurde die Größe $\mathfrak{s}$ als spezifisches Kovolumen bezeichnet. Da hierdurch Mißverständnisse aufgetreten sind, soll sie von jetzt ab als spezifisches Wirkungsvolumen bezeichnet werden. [3]) Zahlreiche Beispiele sind bei G. V. SCHULZ, loc. cit. II sowie STAUDINGER und DAUMILLER (Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219) zu finden. Ferner STAUDINGER und REINECKE, Liebigs Ann. Chem. **535** (1938) 47.

aufträgt. In Fig. 8 ist das für drei Systeme gemacht worden. Die Quellungsmessungen an Gelatine und Kautschuk stammen von POSNJAK[1]). Die s'-Werte wurden aus den osmotischen Messungen an Gelatine von KUNITZ[2]) und Kautschuk von CASPARI[3]) ausgerechnet[4]). Die osmotischen Messungen an Nitrocellulose sind in der Tabelle 3 angegeben.

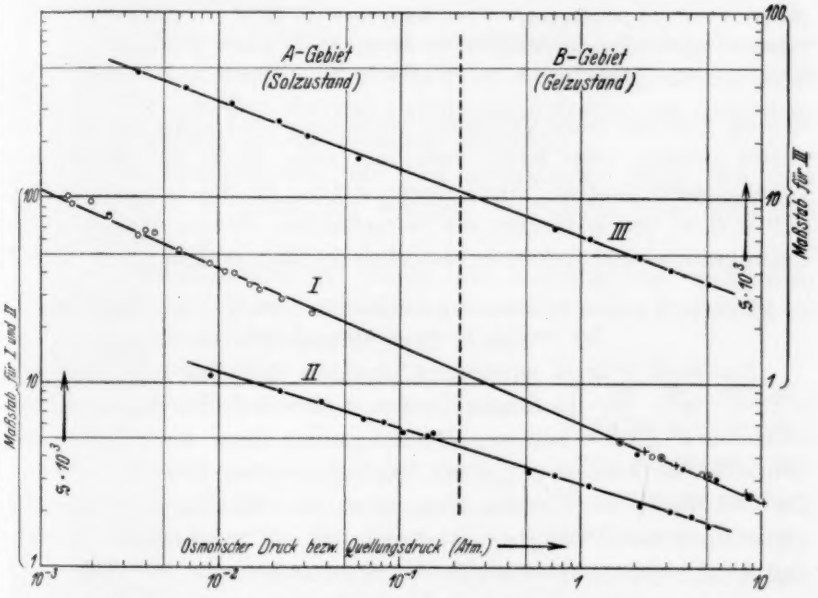


Fig. 8. Spezifisches Quellungsvolumen (bzw. Wirkungsvolumen) in Abhängigkeit vom Quellungsdruck (bzw. osmotischen Druck) nach Gleichung (28a) und (28b). *I* Aceton—Nitrocellulose. *II* Wasser—Gelatine. *III* Benzol—Kautschuk.

Es zeigt sich, daß für die s- und s'-Werte eine gemeinsame Gerade herauskommt, daß also die Konstanten k und ν für ein außerordentlich großes Konzentrationsgebiet gültig sind (z. B. bei Nitrocellulose von 0·1 bis 55%). In der Tabelle 7 sind für eine Reihe binärer Systeme die ermittelten Konstanten zusammengestellt. Der Exponent ν liegt bei den meisten Systemen zwischen 2·5 und 3. Versuche[5]) zeigen,

[1]) E. POSNJAK, loc. cit. Vgl. Tabelle VII und XXIII der POSNJAKschen Arbeit. [2]) KUNITZ, J. gen. Physiol. **10** (1927) 811. [3]) W. A. CASPARI, J. chem. Soc. London **105** (1914) 2139. [4]) G. V. SCHULZ, loc. cit. I. [5]) G. V. SCHULZ, unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 7. Solvatationskonstanten[1]).

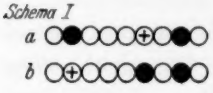
Komponente 1	Komponente 2	k	ν	Methode
Aceton	Nitrocellulose	$6{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$	2·35	Osmose u. Quellung
Chloroform	Acetylcellulose	$2{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$	2·58	Osmose
Benzol	Kautschuk	$0{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	2·57	Osmose u. Quellung
Verschiedene Lösungsmittel	Kautschuk	—	2·5—3·3	Quellung[2])
Toluol	Polystyrol	$8{\cdot}22 \cdot 10^{-6}$	2·72	Osmose
Wasser	Polyäthylenoxyd	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$	2·35	Osmose
Wasser	Gelatine	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	3·63	Osmose u. Quellung

daß die ς'-Werte stark abnehmen, wenn man der Lösung ein Fällungsmittel zusetzt, oder wenn man ein gutes durch ein schlechteres Lösungsmittel ersetzt. Auch dieser Befund ist ein Hinweis darauf, daß sich in den ς'-Werten die energetischen Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem besonders deutlich äußern.

b) Versuch einer Abschätzung der Kräfte zwischen den Molekülen der beiden Komponenten (*B*-Gebiet).

Nachdem gezeigt worden ist, daß die Aufnahme des Lösungsmittels durch ein quellendes System unter dem Einfluß zwischenmolekularer Kräfte zustande kommt, sollen jetzt diese Kräfte auf Grund der Arbeitsleistung dieser Systeme genauer berechnet werden. Es wird dabei die Voraussetzung gemacht, daß die Arbeitsleistung allein durch Kraftwirkungen zustande kommt, mit anderen Worten, daß die Quellungsarbeit gleich der Quellungswärme ist. Dies trifft zwar nicht exakt zu, ist jedoch auf Grund der vorangehend mitgeteilten Messungen als erste Näherung brauchbar. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese Kräfte Differenzkräfte sind; in dem Maße wie die Moleküle des quellenden Stoffes einander genähert werden, werden Lösungsmittelmoleküle aus ihrer Umgebung entfernt. In dem folgenden Schema wird das deutlich:

Schema I



Sollen die beiden Moleküle des quellenden Stoffes (schwarz gezeichnet) aus der entfernten Stellung (*a*) in die nähere (*b*) gebracht werden, so muß das mit einem Kreuz versehene Lösungsmittelmolekül mit einem von ihnen den Platz tauschen. Ist die Differenz der potentiellen Energien $\varepsilon_{r_1} - \varepsilon_{r_2}$ in den Abständen r_1 und r_2 für

[1]) Die Werte sind aus den bereits zitierten Arbeiten zusammengestellt.

[2]) Nach den Quellungsmessungen von Posnjak (loc. cit.).

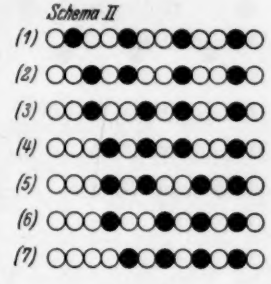
das Lösungsmittel größer als für den quellenden Stoff, so ist bei gegenseitiger Annäherung der Moleküle des letzteren Arbeit zu leisten. Diese Arbeit läßt sich ableiten aus einem Potential zwischen je zwei Molekülen des quellenden Stoffes, das von deren Abstand abhängt. Dieses können wir (ohne aus dem Auge zu verlieren, daß es einer Differenzkraft entspricht) so berechnen, als ob das Lösungsmittel ein indifferentes Medium ist, in das die Moleküle des quellenden Stoffes eingebettet sind.

In dem linearen Schema I sind nur diskrete Abstandsänderungen möglich. Bei entsprechender räumlicher Anordnung können auch kleinere (differentielle) Abstandsänderungen auftreten, da mehr Ausweichmöglichkeiten für die Moleküle bestehen.

Das Differenzpotential läßt sich in einfacher Weise mit dem Quellungsdruck in Beziehung bringen. Wir betrachten dazu das lineare Schema II.

Im Anfangszustand (1) haben die Moleküle des quellenden Stoffes größere Abstände als im Endzustand (7), in dem drei Moleküle des Lösungsmittels aus dem System „ausgepreßt" worden sind. Der Anfangszustand läßt sich durch sechs Schritte in den Endzustand überführen. Von diesen sind nur drei Schritte, nämlich (1) → (2), (3) → (4) und (6) → (7), mit einer Energieänderung verbunden, während die Schritte (2) → (3), (4) → (5) und (5) → (6) ohne Energieänderung verlaufen. Im ganzen erkennt man, daß die Entfernung von drei Lösungsmittelmolekülen aus dem System energetisch gleichwertig ist mit einer Platzvertauschung von dreimal zwei unmittelbar benachbarten Molekülen. Dabei tritt eine entsprechende Änderung aller Abstände im ganzen System ein.

Schema II



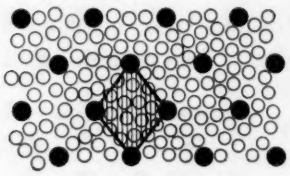
Im räumlichen Modell sind wieder beliebig kleine Abstandsänderungen möglich. Daher entspricht der Auspressung des Lösungsmittelvolumens dv eine Änderung sämtlicher Molekülabstände des gequollenen Stoffes um den Betrag dr[1]). Die zur Auspressung des Volumens dv nötige Arbeit entspricht der Veränderung des oben definierten Differenzpotentials bei Veränderung der Abstände um

[1]) Wir machen dabei die vereinfachende Annahme, daß die Struktur des quellenden Stoffes regelmäßig ist, daß also sämtliche Abstände benachbarter Moleküle gleich sind.

den Betrag dr (multipliziert mit der Anzahl aller im System vorhandenen Moleküle der Komponente II oder genauer ihrer Molekülabstände).

Um die Beziehung zwischen dv und dr zu finden, müssen wir noch eine genauere Modellvorstellung über die Anordnung der Moleküle haben. Durch eine Reihe experimenteller Erfahrungen ist sichergestellt worden, daß in einer Cellulosefaser die Moleküle weitgehend parallel gelagert sind[1]). Demgemäß findet die Quellung auch nur in den beiden Richtungen senkrecht zur Faserachse statt. In einem umgefällten Stoff ist die Faserstruktur nicht mehr so ausgeprägt, jedoch beweisen die Untersuchungen von KRATKY[2]), daß eine „Ordnung in kleinen Bereichen" auch bei diesen vorliegt, derart, daß im allgemeinen benachbarte Moleküle parallel ausgerichtet sind[3]).

Schema III



Wir wollen annehmen, daß die Anordnung der Moleküle auf einem Querschnitt senkrecht zur Faserachse etwa dem hexagonalen Schema III entspricht. Dann ist jedes Molekül des quellenden Stoffes von sechs unmittelbaren Nachbarn umgeben. Der Raum eines solchen Moleküls entspricht einem Prisma mit der Moleküllänge l und der Querschnittsfläche $r^2\sqrt{3}/2$ (im Schema III schraffiert). Das Volumen v, in dem n-Moleküle des quellenden Stoffes vorhanden sind, ist also:

$$v = n l r^2 \sqrt{3}/2. \tag{33}$$

Das Verhältnis einer Volumveränderung dv zur entsprechenden Abstandsänderung dr ist demnach

$$\frac{dv}{dr} = n l r \sqrt{3}. \tag{34}$$

Voraussetzung der Anwendbarkeit dieser Beziehung auf die Quellung ist, daß $l \gg r$ ist und infolgedessen die Quellung nur senkrecht zur Faserachse erfolgt.

---

[1]) Vgl. H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose. Berlin 1932. A. FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin 1935. [2]) O. KRATKY und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **64** (1933) 213; **68** (1934) 347; **70** (1935) 14; **80** (1937) 139; **84** (1938) 149. [3]) Durch Modellversuche zeigten H. REHAAG und H. A. STUART (Physik. Z. **38** (1938) 1027), daß längliche Teilchen schon aus rein räumlichen Gründen das Bestreben haben, sich parallel zu richten.

Die Arbeit, die dazu nötig ist, um Flüssigkeit vom Volumen dv aus dem System auszupressen, ist dem Quellungsdruck proportional:

$$dA_1 = p_Q dv.$$

Andererseits ist die Arbeit, die dazu nötig ist, sämtliche Moleküle einander um den Betrag dr anzunähern:

$$dA_2 = -3n\frac{d\varphi}{dr}dr.$$

Hierbei ist φ die Differenzarbeit, die nötig ist, um 1 Molekül aus einer sehr großen Entfernung an ein anderes bis zum Abstand r heranzubringen. Die Zahl 3 kommt daher, weil die Anzahl der Abstände dreimal so groß wie die Zahl der Moleküle ist (vgl. Schema III)[1]). Wegen der Identität der beiden Arbeitsbeträge dA_1 und dA_2 ist

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{p_Q}{3n}\frac{dv}{dr}.$$

Nach Einsetzen von (34) ergibt sich daraus

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{p_Q l r}{\sqrt{3}}.$$

Für 1 Mol quellender Substanz bekommen wir die entsprechende Arbeit durch Multiplikation mit der LOSCHMIDTschen Zahl:

$$N_L\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{p_Q l r N_L}{\sqrt{3}}. \tag{35}$$

Für Rechnungen an hochmolekularen Stoffen ist es zweckmäßig, die entsprechenden Größen auf Grundmole[2]) statt auf Mole zu beziehen. Wir definieren die Größe ψ als die Arbeit, die (unter den oben beschriebenen Bedingungen) nötig ist, um 1 Grundmol, also N_L Grundmoleküle, einem anderen Makromolekül bis auf den Abstand r zu nähern. Um diese zu erhalten muß Gleichung (35) noch durch den Polymerisationsgrad P dividiert werden, und wir erhalten

$$\frac{d\psi}{dr} = -\frac{N_L l p_Q r}{P\sqrt{3}}. \tag{36}$$

Setzen wir hierin Gleichung (28) ein, so ergibt sich

$$\frac{d\psi}{dr} = -\frac{N_L l r k}{P\mathfrak{s}^{\nu}\sqrt{3}}. \tag{37}$$

Hierin ist $\mathfrak{s}$ das Volumen, zu dem 1 g der Substanz aufgequollen ist. 1 Mol der Substanz ist zu dem Volumen

$$1000\,M\mathfrak{s} = N_L l r^2\sqrt{3}/2$$

[1]) Die Kraftwirkungen zwischen nicht unmittelbar benachbarten Molekülen können wir in erster Näherung vernachlässigen. [2]) Im Falle der Nitrocellulose also auf Nitroglucosereste.

aufgequollen, wenn wir statt in Litern in Kubikzentimetern rechnen. Das entsprechende Volumen für 1 Grundmol erhalten wir durch Division mit P

$$1000 \frac{M}{P} \mathfrak{s} = \frac{N_L l r^2 \sqrt{3}}{2P}.$$

Demnach ist

$$\mathfrak{s} = \frac{N_L (l/P) r^2 \sqrt{3}}{2000 M'}, \tag{38}$$

worin M' das Molekulargewicht des Grundmoleküls (M/P) ist. Setzen wir (38) in (37) ein, so ergibt sich

$$\frac{d\psi}{dr} = -\psi_0 r^{1-2\nu}, \tag{39}$$

worin

$$\psi_0 = \frac{k(2000 M')^\nu}{3^{\frac{\nu+1}{2}}} (N_L (l/P))^{1-\nu} \tag{40}$$

ist.

Hierin sind alle Größen bestimmbar. M' ist das Molekulargewicht des Grundmoleküls und l/P seine Länge, die aus Röntgendaten zu entnehmen ist. Die Konstanten k und ν ergeben sich aus der direkten oder indirekten Bestimmung des Quellungsdruckes in Abhängigkeit vom Quellungsvolumen.

Durch Integration von (39) ergibt sich für das Differenzpotential

$$\psi = -\psi_0 \int_\infty^r r^{1-2\nu} dr.$$

Da in unendlichem Abstand definitionsgemäß $\psi = 0$ ist, erhalten wir schließlich

$$\psi = \frac{\psi_0}{2\nu - 2} r^{2-2\nu}. \tag{41}$$

In der Tabelle 8 sind diese Potentiale für drei Systeme im Abstand 5 bis 50 Å ausgerechnet. Die dazu nötigen Konstanten sind in Tabelle 8a zusammengestellt. Der Abstand von 12·5 Å entspricht bei der Nitrocellulose dem Übergang vom B_1- ins B_2-Gebiet. Von Interesse sind die mit ψ' bezeichneten Differenzpotentiale für das Lösungsmittel. Sie haben selbstverständlich umgekehrtes Vorzeichen wie das ψ-Potential und sind noch mit dem Quotienten der Volumina von 1 Mol Lösungsmittel und 1 Grundmol des anderen Stoffes zu multiplizieren

$$\psi' = -\psi \frac{M_1/\sigma_1}{M'/\sigma_2}. \tag{42}$$

In der letzten Spalte der Tabelle 1 sind die LONDONschen Potentialwerte ε_r für CO_2 zum Vergleich angegeben. Sie sind nach der Gleichung

$$\varepsilon_r = \frac{k_a}{r^6}$$

berechnet, wobei k_a ungefähr gleich 10^{-46} Volt cm^6 ist, bzw. $2{\cdot}3 \cdot 10^{-42}$ cal cm^6/Mol[1]).

Tabelle 8. Berechnung des Differenzpotentials ψ (pro Grundmol gequollene Substanz) und ψ' (pro Mol Lösungsmittel) in Abhängigkeit vom Abstand.

Abstand Å	Nitrocellulose—Aceton		Kautschuk—Benzol		Polyäthylenoxyd—Wasser		CO_2
	ψ cal/Grundmol	$-\psi'$ cal/Mol	ψ cal/Grundmol	$-\psi'$ cal/Mol	ψ cal/Grundmol	$-\psi'$ cal/Mol	ε_r cal/Mol
5	—	—	71·3	89	59	24·1	64·7
10	—	—	5·9	7·4	10·2	4·2	2·3
12·5	70	25	—	—	—	—	—
15	45	19	1·3	1·6	3·4	1·4	0·093
20	20·6	8·7	0·53	0·66	1·55	0·65	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
30	7·0	2·95	0·12	0·15	0·52	0·21	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$
50	1·7	0·71	0·02	0·025	0·13	0·053	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8a. Zahlenwerte für Tabelle 8.

System	$k \cdot 10^6$	ν	M'	l/P Å	ψ_0
Nitrocellulose—Aceton . . .	6·55	2·35	278	5·15[2])	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-15}$
Kautschuk—Benzol	0·85	2·75	68	4·05[3])	$2{\cdot}69 \cdot 10^{-22}$
Polyäthylenoxyd—Wasser .	12·3	2·35	44	2·17[4])	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-16}$

Es zeigt sich, daß bei kurzen Abständen die experimentell bestimmte Wechselwirkungsenergie in den quellenden Systemen etwa von gleicher Größe ist, wie die VAN DER WAALS-LONDONschen Kräfte, daß sie jedoch mit dem Abstand langsamer abnimmt. Überblickt man die Beispiele aus Tabelle 7, so sieht man, daß der Exponent $2\nu - 2$ etwa zwischen 3 und 4 liegt. Auf die Art der Kräfte Genaueres zu schließen, erscheint mir gegenwärtig noch als verfrüht. Ein LONDONsches Potential müßte für sehr lange fadenförmige Moleküle mit der 5. Potenz des Abstandes abnehmen[5]), ein Potential von Dipolkräften mit einer wesentlich kleineren Potenz. Die verhältnismäßig starke Wechselwirkungsenergie auf große Entfernungen hin könnte dadurch verursacht sein, daß zwischen den entfernteren aufeinander ein-

[1]) Vgl. K. WOHL, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 36. [2]) K. HESS und J. R. KATZ, Z. physik. Chem. **122** (1926) 126. R. K. ANDRESS, Z. physik. Chem. 136 (1928) 279. [3]) H. MARK und G. v. SUSICH, Kolloid-Z. **46** (1928) 11. [4]) E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 161. [5]) Bei kugelförmigen Molekülen nimmt es mit der 6. Potenz ab.

wirkenden Molekülen nicht wie bei Gasen das Vakuum, sondern weitere Substanz vorhanden ist. Diese kann polarisiert werden (durch Induktion und Orientierung) und dadurch die Wechselwirkungsenergie wesentlich verstärken[1]).

Die hier gefundene größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Wechselwirkungsenergie in hochmolekularen Systemen mit der an niedermolekularen Stoffen beobachteten bestätigt die vom Verfasser und anderen Autoren wiederholt ausgesprochene Auffassung, daß grundsätzlich für die Erklärung der an hochmolekularen Systemen auftretenden Erscheinungen keine anderen Kraftwirkungen heranzuziehen sind, als sie auch an niedermolekularen Stoffen vorkommen. Ein sehr interessanter Versuch in dieser Hinsicht wurde kürzlich von KRATKY und MUSIL[2]) gemacht. Die beiden Autoren zerlegten den osmotischen Druck (bzw. die Größe ΔF_1) in zwei additive Anteile, einen, der nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung berechnet wurde, und ein Restglied, dessen genauere Herkunft offengelassen wurde. Dieses Restglied wurde bei hoch- und niedermolekularen Lösungen verglichen, wobei sich ergab, daß größenordnungsmäßig Übereinstimmung herrschte. Bei genauerer Betrachtung ergab sich allerdings noch ein Unterschied, derart, daß das „Zusatzglied" mit dem Molekulargewicht etwas anstieg. Man kann diesen Effekt unter anderem wohl damit in Zusammenhang bringen, daß das Potential bei großen fadenförmigen Molekülen mit einer niedrigeren Abstandpotenz abfallen muß als bei kleinen kugelförmigen Molekülen.

Der durch Gleichung (41) formulierte und in Tabelle 8 ausgerechnete Potentialverlauf ist bei Aceton—Nitrocellulose für Abstände zwischen 12·5 und 23 Å nachgewiesen (vorbehaltlich sich noch bei genaueren Messungen der Wärmetönung ergebender Korrekturen). Diese Abstände ergeben sich aus den $\mathfrak{s}$-Werten, bei denen die Quellungsdrucke bestimmt wurden nach Gleichung (38). In größerer Molekülnähe sind die Kraftwirkungen größer als es Gleichung (41) entspricht (B_2-Gebiet), was wohl auf besonderen Dipolwirkungen zwischen den stark polaren Nitrogruppen und den Acetonmolekülen beruht.

c) Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz; Solvatation (A-Gebiet).

Es bleibt jetzt noch der eigentümliche Sachverhalt zu erklären, daß die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem spezi-

[1]) Vgl. G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. S. 236. [2]) O. KRATKY und A. MUSIL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 326.

fischen Wirkungsvolumen (28b), soweit es sich bisher feststellen ließ, formal und zahlenmäßig identisch ist mit der Beziehung zwischen Quellungsdruck und Quellungsvolumen (28a). Dieser Zusammenhang würde vom kinetischen Standpunkt her verständlicher werden, wenn sich zeigen ließe, daß die nach Tabelle 8 auf größere Entfernungen hin geringfügig erscheinenden Kräfte auf den Bewegungszustand der gelösten Moleküle von Einfluß sein können. Eine Kraft kann dann Molekülbewegungen beeinflussen, wenn ihr Potential in der Größenordnung von RT pro Mol liegt. Nun sind in Tabelle 8 die Potentiale ψ pro Grundmol gerechnet. Um das Potential pro Mol zu erhalten, ist ψ noch mit dem Polymerisationsgrad des Stoffes zu multiplizieren. Dieser ist bei den hier behandelten Stoffen in der Größenordnung 10^3. Für 1 Mol (berechnet für den Polymerisationsgrad 1000) ist demnach das Potential im Abstand 50 Å bei Nitrocellulose in Aceton 1700 cal, bei Kautschuk in Benzol 20 cal und bei Polyäthylenoxyd in Wasser 130 cal. Durch den großen Polymerisationsgrad der makromolekularen Stoffe werden also die VAN DER WAALSschen Kräfte so bedeutend „verstärkt", daß sie in Konkurrenz mit der kinetischen Energie treten können und die von ihr bestimmten Erscheinungen (osmotischer Druck, Dampfdruck) merklich modifizieren[1]). Hierzu kommt noch, daß infolge der langgestreckten Gestalt der Moleküle das Potential mit einer geringeren Potenz des Abstandes abfällt als bei „punktförmigen" Molekülen.

An Hand des Schemas III können wir uns den Bewegungszustand der Moleküle etwa folgendermaßen vorstellen. Die Moleküle werden sich im Maße ihrer kinetischen Energie aus den regelmäßigen Lagen herausbewegen können. Im B-Gebiet ist dieses wahrscheinlich nur in Form von Schwingungen möglich, derart, daß die der regelmäßigen Anordnung entsprechenden Lagen als Schwingungsmittelpunkte erhalten bleiben. Jedes Molekül hat dabei nur einen sehr geringen Bewegungsspielraum. Je mehr Lösungsmittel sich im System befindet, um so größer wird dieser Spielraum werden, weil mit der größeren durchschnittlichen Entfernung der Moleküle voneinander der ψ-Wert stark abnimmt. Geraten die mittleren Verschiebungen der Moleküle aus der Gleichgewichtslage annähernd in die Größenordnung ihrer gegenseitigen Entfernungen, so geht die Schwingungsbewegung zu-

[1]) Dieser Umstand ist von großem Einfluß auf die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. Vgl. J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. (A) BODENSTEIN-Festband (1931) 279. G. V. SCHULZ, loc. cit. III.

nehmend in eine unregelmäßige Translationsbewegung über, da sich die Schwingungsmittelpunkte infolge der Lageveränderungen der Nachbarmoleküle dauernd verschieben (A-Gebiet)[1]). Jedoch auch hierbei wird um jedes Einzelmolekül herum ein Raum erhalten bleiben, in den andere Moleküle nicht (bzw. nur bei überdurchschnittlicher kinetischer Energie) eindringen können. Dieser Raum kommt bei osmotischen Messungen als „Wirkungsvolumen" zum Ausdruck, und es ist qualitativ verständlich, daß bei Erhöhung der Konzentration bzw. des osmotischen Druckes dieses Wirkungsvolumen verkleinert wird[2]).

Im Rahmen der eben entwickelten Vorstellungen soll der Begriff der Solvatation noch präzisiert werden. Unter Solvatation im engeren Sinne (chemischer Solvatation) versteht man die Bindung von Lösungsmittelmolekülen durch VAN DER WAALSsche (oder koordinative) Kräfte, wobei man allgemein voraussetzt, daß die Lösungsmittelmoleküle an bestimmte Stellen der gelösten Moleküle fixiert sind. Wenden wir diese Vorstellungen auf die hier untersuchten Nitrocellulosegele an, so werden wir sie wohl nur im B_2-Gebiet als zutreffend ansehen können. Nur dort sind die Wechselwirkungsenergien groß genug, um die Lösungsmittelmoleküle in ihrer Beweglichkeit so weit einzuschränken, daß man von einer Bindung derselben an bestimmte Stellen des gelösten Moleküls sprechen kann. Pro Glucoserest werden etwa 3 bis 4 Acetonmoleküle gebunden, also wesentlich weniger als etwa einer monomolekularen Schicht entspricht.

Als Solvatation im weiteren Sinne (physikalische Solvatation) möchte ich jede energetische Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes bezeichnen, soweit sie sich experimentell nachweisen läßt. Ist das hierbei auftretende Anziehungspotential wesentlich kleiner als RT pro Mol Lösungsmittel, so werden die Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Lösung kinetisch nicht wesentlich behindert werden. Bei Entfernung des Lösungsmittels aus der Lösung werden sich jedoch Kräfte bemerkbar machen, die den osmotischen Druck bzw. den Quellungsdruck über das durch die Mischungsentropie bedingte Maß hinaus vergrößern. Diese zusätz-

[1]) Der Übergang der beiden Bewegungsformen ineinander läßt sich mit dem Schmelzvorgang vergleichen. [2]) Eine quantitative Ableitung hierfür soll demnächst gegeben werden.

lichen Arbeitsleistungen sind bei hoch- und niedermolekularen Stoffen absolut genommen von etwa gleicher Größenordnung[1]), wirken sich jedoch bei hochmolekularen Stoffen prozentual stärker aus, weil die durch die Mischungsentropie bedingten Arbeitsleistungen sehr gering sind.

Gelöste Makromoleküle werden im Gegensatz zu den Lösungsmittelmolekülen sehr viel stärker in ihrer Beweglichkeit behindert, da ihre kinetische Energie die gleiche ist, wie die der Lösungsmittelmoleküle, jedoch die bei ihrer gegenseitigen Annäherung auftretende potentielle Energie um etwa drei Größenordnungen größer ist. Daher bleibt in der Umgebung eines jeden Makromoleküls ein Raum frei, in den andere Makromoleküle nicht eindringen können. Man kann diesen Raum als Solvathülle bezeichnen, insofern, als er nur von Lösungsmittelmolekülen eingenommen wird und sein Zustandekommen durch die Wechselwirkungsenergie zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bedingt ist. Man darf jedoch nicht annehmen, daß in der Solvathülle die Lösungsmittelmoleküle an bestimmte Lagen fest gebunden sind. So machen es z. B. Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit von SIGNER und v. TAVEL[2]) in der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge sehr wahrscheinlich, daß eine Mitnahme beträchtlicher Mengen von Lösungsmittel bei der Fortbewegung größerer Moleküle nicht eintritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich verbindlichst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und die Bewilligung von Mitteln, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde. Ferner gebührt mein Dank der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft für die Gewährung eines Geldbetrages, der zur Beschaffung der Apparatur verwandt wurde.

[1]) Vgl. O. KRATKY und A. MUSIL, loc. cit. [2]) R. SIGNER und P. v. TAVEL, Helv. chim. Acta **21** (1938) 535.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Ein einfacher Gasumlaufapparat.

Von

J. Mengelis.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 39.)

Es wird ein leicht herstellbarer Gasumlaufapparat beschrieben, der durch Preßluft oder durch Saugen in Tätigkeit gesetzt wird. Seine Leistungsfähigkeit beträgt 100 bis 150 cm³ in der Minute. Das umlaufende Gas wird durch Quecksilber von der Außenluft getrennt.

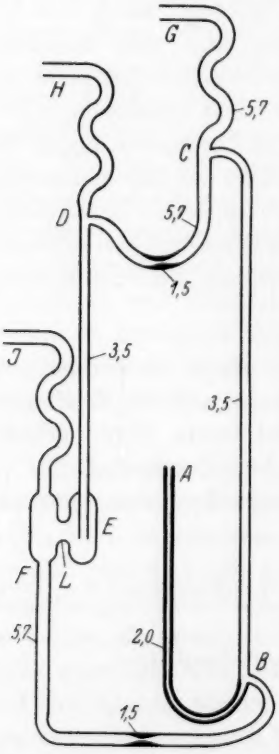


Fig. 1. Schematische Darstellung des Gasumlaufapparates. Der abgebildete Apparat ist 45 cm hoch; die Zahlen für innere Durchmesser der Röhre in Millimeter.

Die Arbeitsweise des hier abgebildeten Apparates ist die folgende: Bei *A* läßt man Preßluft eintreten, welche das im unteren Teil des Apparates befindliche Quecksilber im Rohr *BC* nach oben hebt. Bei *C* fällt es in das Rohr *CD*, wobei die Luft durch *CG* entweicht. Bei *D* fließt das Quecksilber portionsweise nach *E* und saugt einerseits das Gas durch *HD* herein und drückt es andererseits durch *FJ* hinaus. Von hier kann das Gas durch die nötigen Reinigungsgefäße und Apparate geleitet werden, wonach es wieder nach *H* zurückkehrt. So erhält man eine ununterbrochene Zirkulation eines Gases, welches durch Quecksilber in *DC* und *FB* von der Außenluft vollkommen abgeschlossen wird. Man regelt die bei *A* eintretende Luftmenge so, daß sie das Quecksilber in einzelnen Säulen nach oben treibt. Verläßt das Quecksilber bei *C* das Rohr *BC*, so fällt der Druck und bei *B* tritt eine neue Quecksilbermenge ein. Damit das Quecksilber nicht herausspritzt oder mit der Luft herausgerissen wird, hat das Luft-

ableitungsrohr *CG* Schlangenform. Aus demselben Grunde haben auch die Rohre *DH* und *FJ* Schlangenform, obwohl hier das Herausspritzen weniger zu befürchten ist. Im unteren Teil von *CD* ist eine Verengung angebracht um das Hin- und Herschleudern des Quecksilbers zu verhindern. Auch die Verengung in *FB* hat dieselbe Aufgabe. Das bei *D* überfließende Quecksilber schließt gewöhnlich nicht gleich das Rohr *DE*, sondern läuft eine Strecke am Rande des Glases als dünner Strahl. Das verringert allerdings etwas (nicht viel) die Leistungsfähigkeit des Apparates, aber sonst schadet das nicht. Ist ein größerer Druck zu überwinden, dann wird das Rohr vom Quecksilber früher verschlossen. Hat dagegen der Apparat nur zu saugen oder verdünnte Gase in Bewegung zu setzen, dann ist das Gegenteil zu beobachten, — und, überschreitet die Verdünnung der Gase eine gewisse Grenze, dann ist es vorteilhafter, das Rohr *DE* enger zu wählen. Das Ende *E* taucht etwas ins Quecksilber ein, um den Ausgleich der Druckunterschiede bei *J* und *H* zu verhindern. Doch tief soll es nicht eintauchen. Am besten ist es, wenn es sich in einer Höhe mit dem unteren Rande der Vereinigung *L* befindet. Das Quecksilber füllt man durch *A* ein, indem man dort mit Gummischlauch einen Trichter befestigt und abwechselnd Quecksilber hineingießt und Luft hineinbläst.

Die Leistungsfähigkeit des abgebildeten Apparates beträgt 100 bis 150 cm^3 in der Minute. Sie hängt von der eingefüllten Quecksilbermenge und der Stärke des hineingeführten Luftstromes ab. Die Drucküberwindung dagegen hängt von der Höhe des Rohres *DE* ab. Beim abgebildeten Apparat ist *DE* 23 cm lang.

Das Hineinblasen der Luft bei *A* kann durch Heraussaugen von Luft durch *G* ersetzt werden, denn man hat ja nur einen Druckunterschied zwischen *A* und *G* nötig. Das umlaufende Gas darf auch einen größeren oder kleineren Druck als den der Atmosphäre haben. Nur darf in solchen Fällen der Druckunterschied zwischen *H* und *G* nicht außer acht gelassen werden, und es muß dementsprechend die Niveaudifferenz zwischen *C* und *D* oder *D* und dem unteren Teil von *DC* vergrößert werden. Dasselbe gilt für den linken senkrechten Teil von *FB*, wenn in *J* der Druck groß wird. Hat man es mit verdünnten Gasen zu tun, dann wird man das Saugen bevorzugen, sonst ist es besser, mit Luftdruck zu arbeiten.

Endlich sei noch hinzugefügt, daß der beschriebene Apparat auch als Vakuumpumpe benutzt werden kann, indem man G an eine Wasserstrahlpumpe anschließt und durch A Luft mit der nötigen Geschwindigkeit eintreten läßt. Doch wegen seiner zu langsamen Arbeit kommt er wohl in dieser Hinsicht nicht in Betracht.

Ist genügend Quecksilber eingefüllt, so hat man das Versagen des Apparates während der Arbeit nicht zu befürchten.

Riga, Laboratorium für anorganische Chemie
der Universität Lettlands.

Thermische Messungen an flüssigem Wasserstoff[1]).

Von

H. Gutsche.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 39.)

Es wurden die spezifischen Wärmen von flüssigem Wasserstoff bei konstantem Druck zwischen 20° und 40° K bei Drucken von 10 bis 100 Atm., ferner der Wärmeeffekt bei der Entspannung komprimierten flüssigen Wasserstoffs im gleichen Druckbereich gemessen. Aus den spezifischen Wärmen wurde das Entropiediagramm für das Flüssigkeitsgebiet berechnet.

A. Apparativer Teil.

Die spezifischen Wärmen von flüssigem Wasserstoff wurden bisher bei Sättigungsdruck und Temperaturen bis etwa 25° K[2]), die spezifische Wärme bei konstantem Volumen außerdem bis zu 36° K[3]) gemessen. Die Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck wurden in dieser Arbeit bis in das überkritische Gebiet bei Drucken bis zu 100 Atm. durchgeführt. Die Kenntnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck ermöglicht die Zeichnung des T-S-Diagramms innerhalb des Meßbereiches.

Ferner wurden die bei stufenweiser Entspannung des unter Druck stehenden flüssigen Wasserstoffes eintretenden Temperaturänderungen bestimmt. Dieses Verfahren war zwecks Erzeugung tiefer Temperaturen beim flüssigen Helium zur Anwendung vorgeschlagen worden[4]). Die aus solchen Versuchen zu berechnende Größe

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln d}\right)_S$$

ist aber auch für Wasserstoff von theoretischem Interesse, besonders im Hinblick auf ein Verfahren zur Verflüssigung von Gasen unter äußerer Arbeitsleistung, das zunächst beim Helium verwirklicht[5]), später auch auf Wasserstoff übertragen wurde[6]).

[1]) D 85. [2]) Simon, Z. Physik **15** (1923) 312. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. [3]) Eucken, Ber. Berl. Akad. **22** (1914) 682. [4]) Simon, Z. Physik **81** (1933) 824. Meissner, Z. Physik **81** (1933) 832. Simon, Z. Physik **81** (1933) 838. Z. ges. Kälteind. **39** (1932) 89. [5]) Simon und Ahlberg, Z. Physik **81** (1933) 816. Simon, Cooke und Pearson, Proc. physic. Soc. **47** (1935) 678. [6]) Simon, Cooke und Pearson, Proc. physic. Soc. **47** (1935) 678.

Die Apparatur entspricht im wesentlichen derjenigen, wie sie für thermische Untersuchungen an festem und flüssigem Helium benutzt worden war[1]). Der Kälteteil (Fig. 1 und 2) besteht in der Hauptsache aus Verflüssiger, Calorimeter und Gasthermometer. Der nach dem LINDE-Verfahren arbeitende Verflüssiger geht auf eine von RUHEMANN[2]) angegebene Form zurück. Die Gegenstromspirale L mündet in den 32 cm³ fassenden Behälter A, der den verflüssigten Wasserstoff aufnimmt.

Die bei KAISCHEW[3]) verwandte Form des Calorimeters, bei der das Gasthermometer als Rohrschlange in das Calorimetergefäß hineinver-

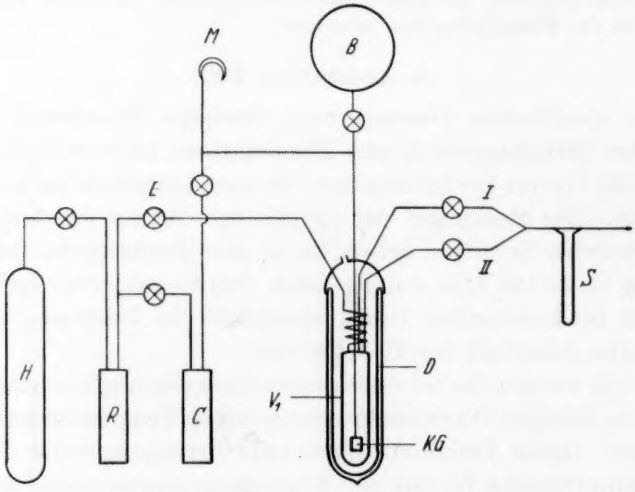


Fig. 1. Gesamtschema der Apparatur.

legt worden war, hatte sich nicht als zweckmäßig erwiesen, weil die Rohrspirale durch zu hohen Druck im Calorimeter zerquetscht werden konnte und damit als Gasthermometer unbrauchbar wurde. Das Calorimeter bestand vielmehr aus einem hohlen Kupferzylinder von 3 cm Höhe, 3 cm Durchmesser und 3 mm Wandstärke und wurde durch eine Scheidewand in zwei Räume von 6 bzw. 2 cm³ geteilt, deren kleinerer G als Gasthermometer diente, während der größere K die Versuchssubstanz, den flüssigen Wasserstoff aufnahm, also das eigentliche Calorimeter darstellte. Um das Calorimeter KG war eine

[1]) KAISCHEW, Diss. T. H. Breslau 1935. [2]) RUHEMANN, Z. Physik 65 (1930) 67. [3]) KAISCHEW, Diss. T. H. Breslau 1935.

Heizspirale aus Konstantandraht von etwa 3000 Ω herumgewickelt. Das Calorimeter ist durch den Vakuummantel V_2 gegen die Umgebung thermisch isoliert, der Verflüssiger gegen das die flüssige Luft enthaltende DEWAR-Gefäß D durch den Mantel V_1 abgetrennt.

Zur Bestimmung der im Calorimeter vorhandenen Wasserstoffmenge wird dieser durch Erwärmen der Apparatur auf Zimmertemperatur in einen Glasballon B bekannten Volumens von etwa 2 l Inhalt überführt. Der Druck in diesem Auffangballon kann an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden.

Der Druck im Calorimeter wird an einer Skala beobachtet, die vermittelst eines auf der Achse des Manometers (BOURDON-Spirale) M befindlichen Spiegels in ein Beobachtungsfernrohr hineinprojiziert wird. Der Übertragungsmechanismus des Manometers wurde so verändert,

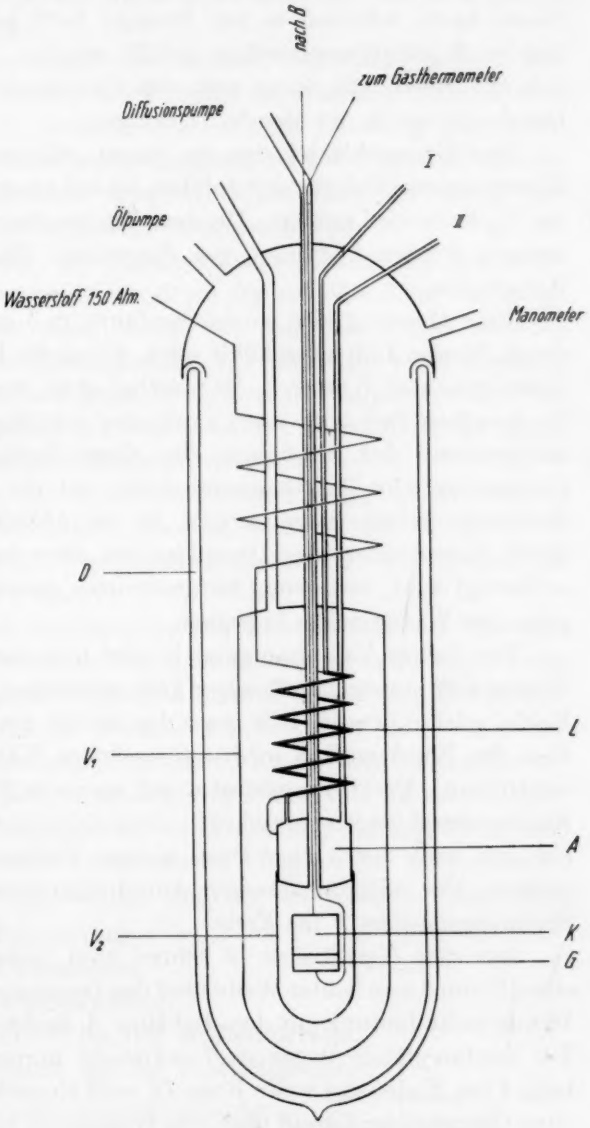


Fig. 2. Schema des Verflüssigers.

daß 3 mm auf der Skala einer Atmosphäre entsprachen. Infolge Erschütterungen und dergleichen konnte der Druck aber nur auf $^1/_3$ Atm. angegeben werden.

Das Calorimeter steht mit dem Vorratsgefäß *C* in Verbindung. Dieses kann, während es mit flüssiger Luft gekühlt wird, aus der Bombe *H* mit Wasserstoffgas gefüllt werden. Indem man dann *C* sich erwärmen läßt, kann man das Calorimeter auf einen höheren Druck als den in der Bombe *H* bringen.

Der Stromschlüssel, der den einem Akkumulator entnommenen Heizstrom dem Calorimeter zuführt, ist mit einer Stoppuhr gekoppelt, die $^1/_{10}$-Sekunden anzeigt. Die dem Calorimeter zugeführten Energiemengen werden bestimmt aus Spannung, Stärke und Dauer des Heizstromes.

Eine Messung wird so durchgeführt, daß der Apparat zunächst durch flüssige Luft eingekühlt wird, wobei die Räume innerhalb der Vakuummäntel V_1 und V_2 *He*-Gas bei etwa 1 cm Druck enthalten. In derselben Zeit wird das Calorimeter mit Wasserstoff gefüllt und entsprechend der Abkühlung des Gases fortlaufend nachgegeben. Gleichzeitig wird das Gasthermometer mit der gewünschten Menge Heliumgas gefüllt (siehe unten). Ist die Abkühlung, die schließlich durch Erniedrigung des Dampfdruckes über der flüssigen Luft beschleunigt wird, weit genug fortgeschritten, so wird mit der Verflüssigung des Wasserstoffes begonnen.

Der äußere Vakuummantel V_1 wird evakuiert, und nachdem der Wasserstoff in dem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß *R* über aktive Kohle geleitet wurde, läßt man den derart gereinigten Wasserstoff über das Regelventil *E* in den eigentlichen Kälteteil der Apparatur einströmen. Er wird zunächst durch einige in flüssiger Luft liegende Kupferrohrschlangen vorgekühlt, tritt dann in einen Gegenströmer ein und wird durch eine Düse in den Verflüssigungsraum *A* entspannt. Der nicht verflüssigte Anteil gelangt nach Passieren eines Strömungsmessers *S* ins Freie.

Aus dem Verflüssiger *A* führen zwei Leitungen heraus, deren eine (*I*) von 3 mm lichter Weite über den Gegenströmer, die andere (*II*) 10 mm weite Leitung mit dem Behälter *A* direkt in Verbindung steht. Der verdampfende Wasserstoff entweicht normalerweise durch Leitung *I* ins Freie; das weite Rohr *II* wird eingeschaltet, wenn mittels einer Ölpumpe der Dampf über dem Wasserstoff zur weiteren Temperaturerniedrigung wirkungsvoll abgepumpt werden soll. Die Verflüssi-

gung dauert je nach den Umständen 3 bis 6 Minuten, der verflüssigte Wasserstoff hält 2 Stunden vor. Der Verbrauch an Wasserstoffgas beträgt bei einer 6 bis 8 Stunden dauernden Messung etwa 2 m³, der Bedarf an flüssiger Luft einschließlich der Kühlung des Kohleadsorptionsgefäßes 10 bis 15 l.

Ist schließlich der Calorimeterraum K vollständig gefüllt, was sich durch Konstantwerden des Druckes zu erkennen gibt, so wird der Vakuummantel V_2 evakuiert, worauf zur Messung geschritten werden kann. Nach Beendigung derselben wird der Apparat allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei man den Inhalt des Calorimeters in den Auffangballon übertreten läßt.

Die Heliumfüllung des Gasthermometers wies bei den Meßtemperaturen Drucke von 20 bis 40 cm *Hg* auf. Da diese Gasmenge bei Zimmertemperatur einen Druck von mehr als 1 Atm. ausüben würde, was wegen der Kittstellen des Thermometers nicht angängig ist, läßt man das Helium beim Erwärmen der Apparatur in einen Nebenbehälter übertreten, aus dem es bei der Einkühlung der Apparatur in der erforderlichen Menge entnommen wird.

Die Ausmessung des Calorimeterinhaltes erfolgt durch Füllung mit Wasserstoffgas bei hohen Drucken unter Zuhilfenahme der in Leiden und an der PTR.[1]) gemessenen Isothermen. Der Inhalt des Calorimeters beträgt 6·70 cm³.

Zur Eichung des Gasthermometers (von konstantem Volumen) bestimmt man das Verhältnis des auf Zimmertemperatur befindlichen Außenvolumens zu dem wirksamen Volumen, daß die Temperatur des Calorimeters annimmt. Dieses Verhältnis wird als „Gasthermometerkonstante" A bezeichnet und durch Einstellung des Gasthermometers auf den Siedepunkt und den Tripelpunkt des Wasserstoffes ermittelt. Vor jeder Messung wird die Einstellung auf den Siedepunkt wiederholt, um bei dem verschiedenen Füllgrad des Thermometers einen Fixpunkt für die jeweilige Meßreihe zu besitzen. Bezeichnet

T_M = Meßtemperatur,
T_E = Eichtemperatur,
T_Z = Zimmertemperatur,
p_M = Gasdruck bei der Meßtemperatur,
p_E = Gasdruck bei der Eichtemperatur,
A = Gasthermometerkonstante $= \frac{\text{Außenvolumen}}{\text{wirksames Volumen}}$,

[1]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 2. S. 160ff.

so errechnet sich die Meßtemperatur nach:

$$T_M = \frac{p_M \cdot T_Z/A}{p_E/T_E \cdot T_Z/A + p_E - p_M}.$$

Die Temperaturbestimmungen erfolgen auf 0·01° genau. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit der übrigen experimentellen

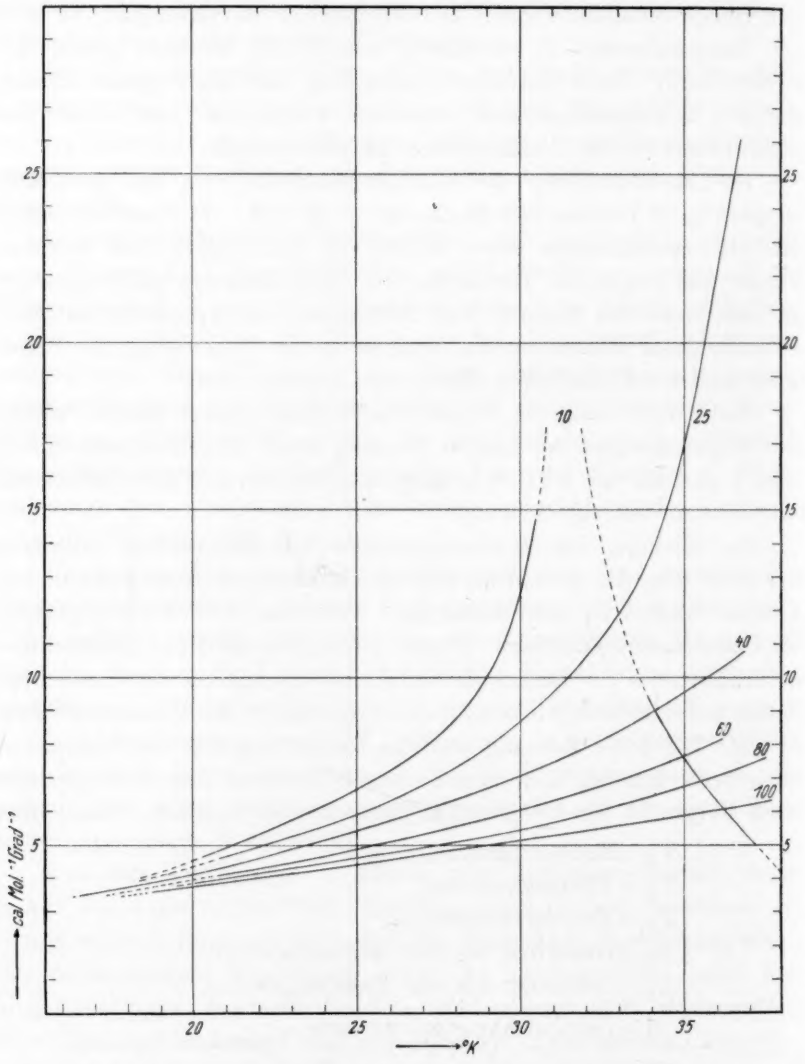


Fig. 3. Spezifische Wärme C_p des flüssigen Wasserstoffes.

Größen ergibt sich, daß die Werte der spezifischen Wärmen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 3\%$ behaftet sind.

Eine Korrektur des Thermometers wegen des KNUDSEN-Effektes ist nicht nötig, da dieser bei einer lichten Weite der Thermometerkapillaren von 0·3 mm im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes unmerklich ist.

B. Meßergebnisse.

Die Messungen der spezifischen Wärmen C_p (Fig. 3) wurden bei 10, 25, 40, 60, 80 und 100 $kg \cdot cm^{-2}$ durchgeführt. Der Druck wurde in der Weise konstant gehalten, daß während der Heizperiode eine entsprechende Menge Gas aus dem Calorimeter in den Auffangballon B hineingelassen wurde.

Die bei 10 $kg \cdot cm^{-2}$ aufgenommene Kurve (Tabelle 1), welche also unter dem kritischen Druck ($p_k = 12{\cdot}8$) liegt, schließt die Ver-

Tabelle 1. Spezifische Wärmen bei konstantem Druck.

Nr.	Mittlere Temperatur ° K	Druck kg/cm²	C_p cal/Mol·Grad
1	20·29	11	4·60
2	20·78	11	5·00
3	21·60	10	4·92
4	22·71	11	5·77
5	23·39	11	5·92
6	24·06	11	6·09
7	24·70	11	6·57
8	25·60	11	7·12
9	25·99	11	6·86
10	27·31	11	8·07
11	27·79	11	8·54
12	28·99	11	9·97
13	29·03	10	10·2
14	30·44	11	14·8
15	34·33	10	8·58
16	34·56	11	8·22
17	37·27	10	4·90
1	20·96	24	4·74
2	23·52	24	5·60
3	24·96	24	6·16
4	26·51	24	6·43
5	28·10	24	7·11
6	29·68	24	7·86
7	31·20	24	10·0
8	32·59	24	11·4
9	33·93	24	13·2
10	35·39	24	19·1
11	36·58	24	25·5

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Mittlere Temperatur ° K	Druck kg/cm²	C_p cal/Mol·Grad
1	16·49	40	3·54
2	17·60	40	3·68
3	20·52	40	4·29
4	21·02	40	4·36
5	22·20	40	4·98
6	23·68	40	5·14
7	25·21	40	5·50
8	26·80	40	5·87
9	28·39	40	6·77
10	30·03	40	6·87
11	31·70	40	7·79
12	33·19	40	8·81
13	34·74	40	9·19
14	36·45	40	10·1
1	20·98	59	4·29
2	22·16	59	4·29
3	23·62	59	4·61
4	25·09	59	4·81
5	26·70	59	5·30
6	28·26	59	5·98
7	29·97	59	5·91
8	31·56	59	6·76
9	35·75	59	7·46
1	21·06	79	4·11
2	22·44	79	4·10
3	24·06	79	4·71
4	25·95	79	4·83
5	29·96	79	5·78
6	32·31	79	5·93
7	34·75	79	6·29
8	37·09	79	7·27
1	18·97	99	3·50
2	20·26	99	3·71
3	21·13	99	3·99
4	21·36	99	4·07
5	22·38	98	4·22
6	23·95	98	4·49
7	26·19	99	4·72
8	28·08	99	5·02
9	29·88	99	5·24
10	31·60	98	5·16
11	33·27	99	6·08
12	35·21	99	6·17
13	37·47	99	6·05

dampfungswärme mit ein, da experimentell nicht erreicht werden konnte, daß eine Heizperiode unmittelbar vor dem Siedepunkt aufhört, dann die Verdampfung im Calorimeter vollständig durchgeführt wird und die nächste Heizung unmittelbar nach beendeter

Verdampfung einsetzt. Vielmehr verteilt sich der Verdampfungsvorgang zumeist auf zwei Heizperioden und gibt damit Anlaß zu scheinbar sehr hohen Werten der spezifischen Wärme.

Die nächsten Kurven bei 25 Atm. usw. liegen alle über dem kritischen Druck des Wasserstoffes, es tritt keine Verdampfung und keine Verdampfungswärme mehr auf. Trotzdem zeigen die Kurven bei 25 und 40 Atm. andeutungsweise einen ähnlichen Verlauf wie die 10-Atm.-Kurve. Sie steigen in der Nähe des kritischen Punktesstark an, durchlaufen ein Maximum, um dann wieder anf die niedrigeren Werte des überkritischen Dampfes zurückzugehen (verlängerte „Dampfdruckkurve")[1]). Dieses Verhalten war unter anderem schon bei Luft und Methan[2]) gefunden worden. Bei den vorliegenden Messungen wird dieses Maximum allerdings nicht mehr erreicht, da es mit steigendem Druck zu immer höheren Temperaturen hinausgeschoben wird.

Die spezifischen Wärmen nehmen mit wachsendem Druck ab, wie nach

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

erwartet werden muß. Wird der Ausdruck

$$T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

aus Messungen von Kamerlingh Onnes[3]) berechnet, so findet man bei $T = 20°$ K den Wert 0·61, während sich $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ aus den eigenen Messungen zu 0·68 ergibt.

Aus den spezifischen Wärmen läßt sich nach

$$S = \int C_p \cdot d \ln T$$

der Entropieunterschied berechnen, den der flüssige Wasserstoff bei bestimmter Temperatur gegenüber einer Bezugstemperatur bei demselben Druck besitzt. Als diese Bezugstemperatur wird 16° gewählt, welches etwa die untere Grenze darstellt, bei der noch Messungen der spezifischen Wärmen durchgeführt wurden.

Um zu Absolutwerten für die Entropie zu gelangen, muß der Absolutwert dieses Bezugspunktes bestimmt werden. Dies ist gemäß

$$S = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP$$

durchführbar durch Berechnung der Entropiezunahme, die bei der isothermen Kompression von flüssigem Wasserstoff vom Sättigungsdruck

[1]) Trautz und Ader, Physik. Z. **35** (1934) 446. [2]) Hausen, Der Thomson-Joule-Effekt. Berlin 1926. Eucken, Physik. Z. **35** (1934) 708. [3]) Kamerlingh Onnes und Crommelin, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 137a.

bis zum Meßdruck eintritt. Die Absolutentropie des Wasserstoffes unter Sättigungsdruck ist aber bekannt, wie unten gezeigt werden wird.

Allerdings wurde der Anschluß der Entropie des Wasserstoffes unter Druck an die Sättigungsentropie auf anderem Wege vorgenommen, wie noch ausgeführt werden wird. Zur Kontrolle wird jedoch die Entropieberechnung aus dem Kompressibilitätskoeffizienten für einige Temperaturen durchgeführt und mit dem später aufgestellten Entropiediagramm verglichen. Man findet so:

Tabelle 2.

T ° K	ΔS	Berechnet aus	
		Kompressibilitäts-koeffizienten	adiabatischer Entspannung
20	S (100 Atm.) — S (10 Atm.)	0·57	0·54 cal/Grad
25	S (100 Atm.) — S (10 Atm.)	0·76	0·82 cal/Grad
30	S (100 Atm.) — S (25 Atm.)	1·03	1·02 cal/Grad
35	S (100 Atm.) — S (25 Atm.)	1·78	1·92 cal/Grad

Vorteilhafter wird nämlich der Anschluß der aus den spezifischen Wärmen ermittelten Entropiekurven an die absoluten Werte der Entropie durch die ebenfalls ausgeführten Entspannungsversuche am flüssigen Wasserstoff vorgenommen. Von einem Punkte im P/T-Diagramm, meist vom Ende einer Meßreihe bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen ausgehend, werden der Druck und damit die Temperatur schrittweise erniedrigt, bis die Dampfdruckkurve erreicht wird. Diese Entspannungskurven nehmen teils bei Temperaturen um 35°, teils um 20° K herum ihren Ausgang und können gleichermaßen zur Bestimmung der Absolutentropie benutzt werden. Den Entspannungskurven ab 20° K wird aber der Vorzug gegeben, da sich bei ihnen der Schnittpunkt der Entspannungs- mit der Sättigungskurve besser ermitteln läßt (Tabelle 4).

Die absoluten Entropiewerte von Wasserstoff unter Sättigungsdruck sind nun aber bekannt. Para-Wasserstoff am absoluten Nullpunkt habe den Entropiewert Null. Die mit $\Theta_{\text{Debye}} = 91°$ berechnete Entropie des festen Wasserstoffes beträgt am Tripelpunkt 0·50 cal/Mol·Grad, die Schmelzentropie $Q/T = \frac{28{\cdot}0}{13{\cdot}95} = 2{\cdot}01$ cal/Mol·Grad, so daß die Entropie des flüssigen Wasserstoffes am Tripelpunkt sich auf 2·51 cal/Mol·Grad beläuft.

Es wurden nun weiter die spezifischen Wärmen des Wasserstoffes unter seinem jeweiligen Sättigungsdruck — C_s — bestimmt.

Das Calorimeter wird dabei nur zu etwa zwei Drittel gefüllt; bei vollständiger Füllung könnte der Sättigungsdruck beim Erwärmen nicht mehr eingehalten werden. Bei der Berechnung von C_s sind eine Reihe von Korrekturen anzubringen, deren wesentlichste wegen der hohen Verdampfungswärme des Wasserstoffes dessen teilweise Verdampfung ist. Der dafür aufzuwendende Betrag wird unter Zugrundelegung der bekannten Dichten[1]) sowie der ebenfalls bekannten Verdampfungswärmen[2]) des Wasserstoffes berechnet. Ferner werden die infolge der Verdampfung eintretende Verringerung der Flüssigkeitsmenge und schließlich die Erwärmung des Dampfes berücksichtigt. Für die spezifische Wärme des Wasserstoffdampfes dicht oberhalb des Sättigungsgebietes liegen kaum Messungen vor[3]). Da diese letztere Korrektur ohnehin nur wenig ins Gewicht fällt, so wird mit einem durchschnittlichen Werte der spezifischen Wärme des Dampfes von 4 cal/Mol gerechnet. Die zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt aufgenommene C_s-Kurve deckt sich zwischen 14° und 18° K mit der soweit bereits bekannten Kurve[4]) und steigt danach bei höheren Temperaturen verhältnismäßig stark an. Bei der Diskussion der Messungen wird bei Clusius[5]) angegeben, daß der letzte Meßpunkt bei 18·02° wahrscheinlich schon zu niedrig ausgefallen ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das schon zu Anfang der Meßreihe nahezu völlig gefüllte Calorimeter wegen der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit nunmehr ganz gefüllt ist, so daß die Messungen jetzt nach C_v hinrücken. Dieser Umstand tritt bei den eigenen Messungen nicht ein, da das Calorimeter zu Beginn nur zu zwei Drittel mit Flüssigkeit angefüllt war.

Die Entropiewerte der Sättigungslinie wurden früher von anderer Seite aus bekannten thermodynamischen Daten berechnet[6]). Die Integration der bis zu 30° K gemessenen C_s-Werte liefert Entropiewerte für Wasserstoff unter Sättigungsdruck, die mit den Werten von Keesom und Houthoff[6]) ausreichend übereinstimmen. Der steile Anstieg der Sättigungsentropie über 30° K hinaus ist nach Keesom und Houthoff[6]) ergänzt worden.

---

[1]) Kamerlingh Onnes, loc. cit. [2]) Kamerlingh Onnes, Crommelin und Matthias, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 162a. [3]) Eucken, Verh. dtsch. physik. Ges. **1916**. [4]) Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. [5]) Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. [6]) Keesom und Houthoff, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Suppl. 65d.

Nun geht aber die Entspannung des unter Druck stehenden flüssigen Wasserstoffes doch nicht isentropisch vor sich, da das Calorimetergefäß, das bei den Meßtemperaturen noch beträchtliche Eigenkapazität besitzt, mit abgekühlt werden muß. Bei der adiabati-

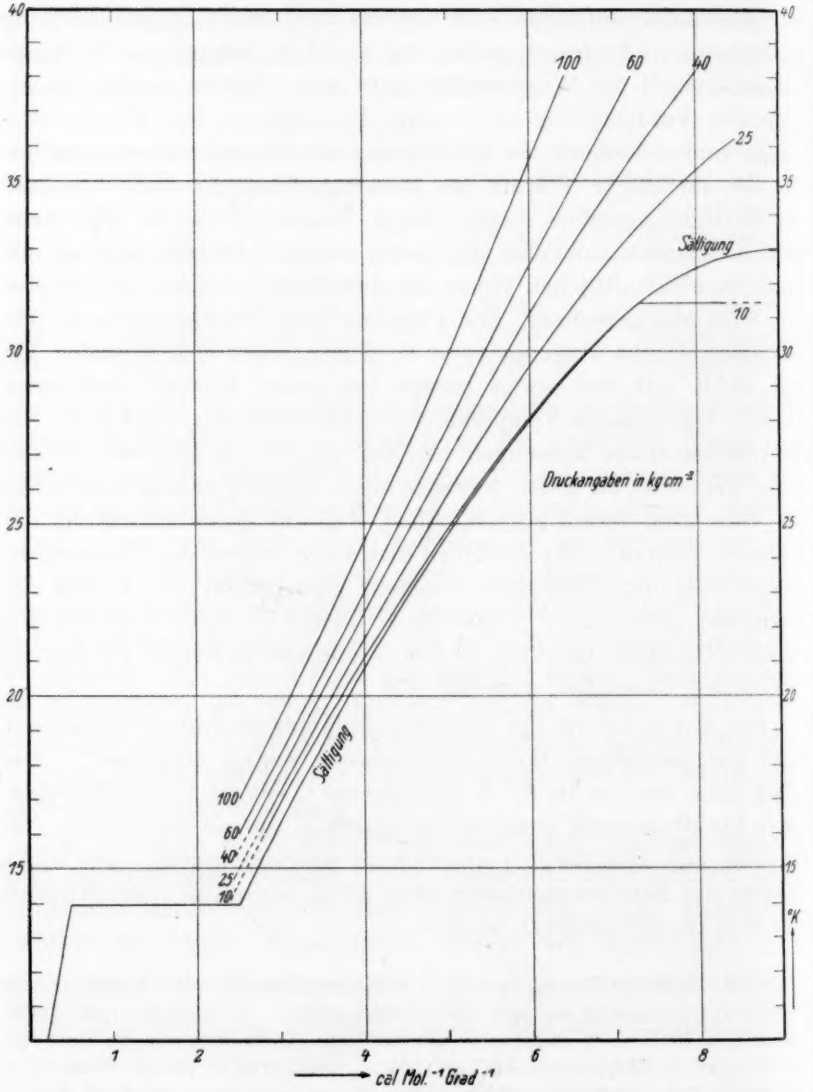


Fig. 4. Entropie des flüssigen Wasserstoffes.

schen Entspannung erhöht sich die Entropie des Wasserstoffes um

$$S = \int C_{Cu} \cdot d \ln T,$$

wenn C_{Cu} die Wärmekapazität des Calorimetergefäßes bedeutet.

Nach Berücksichtigung auch dieses Umstandes läßt sich einem Punkt auf der Entspannungskurve der Absolutwert der Entropie zuordnen. Durch diesen Punkt verläuft die Entropiekurve, wie durch Integration aus den spezifischen Wärmen gefunden. Die Entropiekurve bei 10 Atm. Druck, also von weniger als dem kritischen Druck, muß die Kurve der Sättigungsentropie notwendigerweise schneiden, um danach im heterogenen Gebiet horizontal zu verlaufen (Fig. 4).

Tabelle 3 enthält die aus der Fig. 4 entnommenen ausgeglichenen Werte der Entropie für runde Temperaturen.

Tabelle 3. Entropien des flüssigen Wasserstoffes in cal/Mol·Grad.

T ° K	10	25	40	60	100 kg/cm²
16	2·80	2·72	2·60	2·50	—
18	3·25	3·17	3·04	2·93	2·71
20	3·73	3·62	3·47	3·36	3·12
22	4·24	4·09	3·92	3·79	3·52
24	4·78	4·56	4·36	4·21	3·91
26	5·34	5·05	4·82	4·63	4·30
28	5·98	5·57	5·27	5·05	4·68
30	6·70	6·13	5·74	5·47	5·04
32	—	6·74	6·23	5·89	5·39
34	—	7·45	6·77	6·34	5·73
36	—	8·35	7·34	6·78	6·07
38	—	—	7·95	7·22	6·43

Aus den Entspannungsversuchen (Tabelle 4) werden die Werte

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln n}\right)_S$$

berechnet. Dabei bedeutet T die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes, n die im Calorimeter enthaltene Molzahl. In Fig. 5 werden

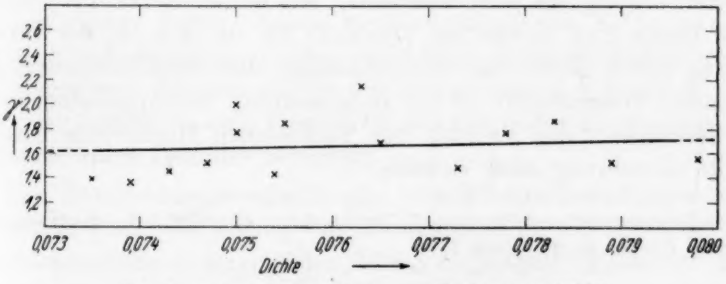


Fig. 5. γ in Abhängigkeit der Dichte bei 20° K.

die erhaltenen Werte für die bei etwa 20° K erfolgten Entspannungen in Abhängigkeit der Dichte des Wasserstoffes aufgetragen. Sie liegen zwischen 1·4 und 2·2, mit einer Häufung bei 1·7. Mit den aus Bartholomé[1]) entnommenen Zahlenwerten für C_v und α ergibt sich bei $T = 20{\cdot}3°$ K nach

$$\gamma = \frac{\alpha V}{C_v \chi}$$

$\gamma = 2{\cdot}05$. Man erhält also einen Wert, wie er für die meisten festen Körper gefunden wird.

Tabelle 4. Entspannungsversuche.

Mittlere Temperatur	ΔT	Δn	Druck in kg/cm²			Dichte	γ
			Anfang	Ende	Mittel		
20·41	0·28	0·0064	12	3	7·5	0·0739	1·37
20·33	0·49	0·0095	26	13	19·5	0·0750	2·00
20·00	0·29	0·0064	13	4	8·5	0·0743	1·46
21·07	0·40	0·0081	42	29	35·5	0·0755	1·85
20·72	0·45	0·0095	29	16	22·5	0·0747	1·52
20·34	0·38	0·0090	16	3	9·5	0·0735	1·40
20·20	0·45	0·0098	61	46	53·5	0·0783	1·87
19·87	0·40	0·0089	46	33	39·5	0·0773	1·49
19·50	0·51	0·0110	33	16	24·5	0·0763	2·15
19·13	0·38	0·0092	16	3	9·5	0·0754	1·43
22·06	0·43	0·0101	102	86	94	0·0798	1·56
21·69	0·43	0·0103	86	69	78	0·0789	1·53
21·24	0·60	0·0130	69	49	59	0·0778	1·78
20·70	0·60	0·0131	49	29	39	0·0765	1·68
20·14	0·70	0·0138	29	9	19	0·0750	1·78

Diese Arbeit wurde im Jahre 1933 im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau auf Veranlassung von Herrn Prof. Simon — jetzt in Oxford — begonnen und nach seinem Fortgang bis 1936 weitergeführt. Wegen äußerer Gründe hat sich ihre Veröffentlichung bis jetzt verzögert. Ich danke Herrn Prof. Simon sowie Herrn Prof. Suhrmann (Breslau) für die mir bei der Durchführung zuteil gewordene Unterstützung, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaten, sowie der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Breslau für die Gewährung einer Beihilfe.

[1]) Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. Bartholomé, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 387.

Etwas über ternäre Systeme von Flüssigkeiten mit Entmischungserscheinungen.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 29 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 39.)

Es wurde das Verhalten bestimmter Systeme dreier Flüssigkeiten mit Entmischungserscheinungen erörtert. Behandelt wurden bisher nicht untersuchte Systeme mit solchen binären Grenzsystemen, die keinen kritischen Entmischungspunkt: kein Zusammenfließen der beiden Flüssigkeitsgebiete bei steigender Temperatur zeigen, sondern einen kritischen Verdampfungspunkt: ein Identischwerden einer Flüssigkeit mit Dampf bei einem kritischen Punkt. Das erste Kapitel enthält theoretische Betrachtungen ohne, und das dritte mit Berücksichtigung des Dampfes, das zweite Kapitel ein experimentell untersuchtes Beispiel: Hexan (Kahlbaum) — Formamid — Nitrobenzol.

Allgemeines.

Im zweiten Heft des berühmten Handbuches von Roozeboom über die heterogenen Gleichgewichte sind im zweiten Teil von Büchner die Zweistoffsysteme mit zwei flüssigen Phasen ausführlich erörtert. Obwohl bereits vor 20 Jahren erschienen, ist das Buch auch jetzt noch in jeder Hinsicht grundlegend. Hinzugekommen sind natürlich eine erhebliche Anzahl experimenteller Untersuchungen, was man z. B. leicht nach der Tabelle 130 der Ergänzungsbände von Börnstein-Landolt feststellen kann. In den Fig. 1 und 2 sind für zwei in ihrem Verhalten grundsätzlich verschiedene Flüssigkeiten in schematischer Darstellung zur Temperatur außer den Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten und Dampf auch die kritischen Kurven vermerkt. Die Systeme sind Beispiele von verschiedenen möglichen Fällen. Es soll hier nur auf die von K'' im zweiten Fall nach tieferen Temperaturen verlaufende kritische Kurve besonders hingewiesen werden, die den Gleichgewichten $L=G$ und $L'=L''$ entspricht, indem die eine Flüssigkeit mit steigender Temperatur den Charakter eines Dampfes bekommt.

Die Entmischungserscheinungen von Dreistoffmischungen sind im dritten Heft des Buches von Roozeboom im zweiten Teil von Schreinemakers in vorzüglicher Weise dargestellt. Behandelt sind die Systeme ohne Mischkristalle und ohne Dampf. Es ist zu bedauern,

daß diese Lücke noch nicht ausgefüllt ist. Sie dürfte ebenfalls den Inhalt eines Buches füllen. Ternäre Systeme mit binären kritischen Grenzsystemen von der Art $L' = G$ sind von SCHREINEMAKERS nicht besonders behandelt. Sie zeigen erst bei höheren Temperaturen Besonderheiten und Unterschiede gegenüber den anderen Systemen.

Die folgenden Untersuchungen sind Fortsetzungen der Betrachtungen des einfachsten Falles dieser Art, der bei meiner Mitteilung über das System $KOH - NH_3 - H_2O$ ganz kurz behandelt[1]) wurde. Berücksichtigt sind hier nur einige einfache Fälle, die sich an eine Darstellung von Entmischungserscheinungen einfacher, bis auf Wasser, organischer Stoffe anschließt, über die ich 1932 in der Zeitschrift für Elektrochemie berichtete[2]). Für 20 Flüssigkeiten ist angegeben, ob Entmischung eintritt. Sie sind, wie Fig. 3 angibt, im Kreis angeordnet, wobei die Verbindung zweier darstellenden Punkte durch eine Gerade das Vorkommen von Entmischungserscheinungen anzeigen soll. Dieses findet sich in 55 Fällen, während sich die Flüssigkeiten in 190 verschiedenen Arten paarweise mischen lassen.

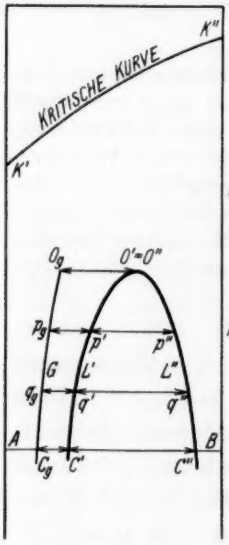


Fig. 1.

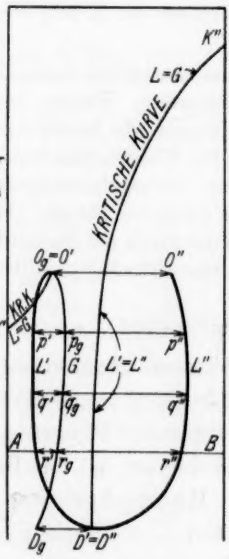


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Die beiden Entmischungsarten zweier Flüssigkeiten.
Fig. 1: mit kritischem Entmischungspunkt; Fig. 2: mit kritischem Verdampfungspunkt. X-T-Darstellung bis zu den kritischen Erscheinungen.

Die Mehrzahl der 55 binären Flüssigkeiten zeigt vermutlich den Typus, wie er durch Fig. 1 dargestellt ist, mit oberem kritischen Entmischungspunkt $L' = L''$. Aber auch der durch Fig. 2 dargestellte Fall und überhaupt der Fall eines kritischen Verdampfungspunktes $L' = G$ ist unter den Systemen vertreten.

In der sternförmigen Fig. 3 sind die Gemische, bei denen über das Verhalten im oberen kritischen Punkte nichts weiter bekannt ist, durch

[1]) Z. Elektrochem. **39** (1933) 685. [2]) Z. Elektrochem. **38** (1932) 583, 860.

einfache Geraden verbunden. Die Systeme vom Typus Fig. 1 sind durch Gerade mit einem Querstrich, die vom Typus Fig. 2 durch Gerade mit zwei Querstrichen hervorgehoben. Der bekannteste zweite

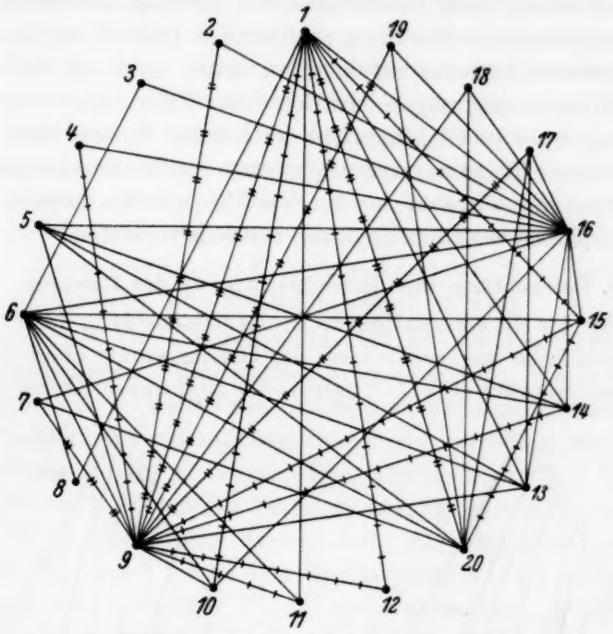


Fig. 3. Entmischungserscheinungen von 20 Flüssigkeiten.

1 Hexan	*11* Anilin
2 Äther	*12* Phenol
3 Aceton	*20* Formamid
4 Isobutylalkohol	*13* Nitromethan
5 Terpentinöl	*14* Furfurol
6 Paraffinöl	*15* Nitrobenzol
7 Benzol	*16* Glycerin
8 Pyridinbasen	*17* Schwefelkohlenstoff
9 Wasser	*18* Chloroform
10 Toluidin	*19* Tetrachlorkohlenstoff.

—|—|— Entmischung mit kritischem Entmischungspunkt.
—||—||— Entmischung mit kritischem Verdampfungspunkt.
——— Entmischung, kritische Erscheinungen unbestimmt.

Fall ist das System Äther—Wasser. Andere wasserhaltige Systeme sind solche mit Hexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff. Das ebenfalls hierhergehörende System Hexan—Formamid wird unten genauer behandelt werden. Die Systeme dieses Typus

sind meist weniger genau untersucht. Der kritische Entmischungspunkt $L' = G$ hat eine Temperatur nahe der kritischen der niedrigst siedenden der beiden Flüssigkeiten. Die beiden Flüssigkeiten und der Dampf sind meist wenig verschieden von der Zusammensetzung der reinen Komponenten. Aus der sternförmigen Darstellung lassen sich alle die ternären Systeme angeben, bei denen zwei und drei Grenzsysteme Entmischung zeigen. Im letzteren Falle erhält man solche mit Bildung dreier im Gleichgewicht befindlicher Flüssigkeiten. Oberhalb bestimmter Temperaturen zeigen auch sie Entmischungserscheinungen in nur zwei Grenzsystemen. Von ihnen sollen die einfachsten, die am häufigsten vorkommen, kurz behandelt werden.

I. Betrachtung ohne Berücksichtigung des Dampfes.

Die Fig. 4 stellt schematisch in Dreiecksdarstellung das Verhalten ternärer Gemische dar, wenn zwei der Grenzsysteme obere kritische Entmischungspunkte ($L' = L''$) haben. Sie sind durch Kurve LM ver-

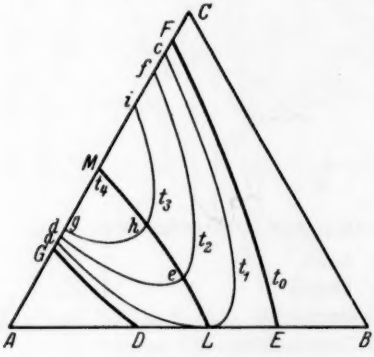


Fig. 4.

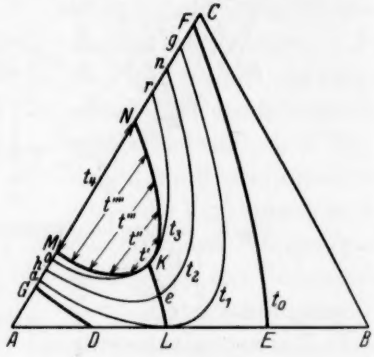


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Entmischungserscheinungen von drei Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, wenn (Fig. 4) zwei binäre Grenzsysteme kritische Entmischungspunkte haben und (Fig. 5) wenn eines einen kritischen Entmischungspunkt hat und ein anderes einen kritischen Verdampfungspunkt.

bunden. In Fig. 5 hat ein System einen kritischen Verdampfungspunkt $L' = G$, ein anderes einen oberen Entmischungspunkt ($L' = L''$). Der durch Fig. 4 dargestellte Fall entspricht dem vor 40 Jahren von SCHREINEMAKERS[1]) ausführlich untersuchten System Wasser—Phenol—Anilin[2]). Er bedarf keiner weiteren Erörterung.

[1]) SCHREINEMAKERS, Z. physik. Chem. **29** (1899) 577; **30** (1899) 400.

[2]) Vgl. SCHREINEMAKERS, Ternäre Gleichgewichte III/2. S. 6 und 26.

Aus der sternförmigen Fig. 3 lassen sich eine Anzahl Gemische, mit gleichem Verhalten wie durch Fig. 4 wiedergegeben, leicht ableiten. Hierbei kann sich allerdings auch noch eine Besonderheit dadurch zeigen, daß eine Maximumtemperatur der Entmischung in dem ternären System auftritt, wie es für Wasser—Aceton—Phenol beobachtet wurde[1]). Minimumtemperaturen in ternären Systemen dieser Art sind wohl noch nicht beobachtet worden. Bei den Systemen aus Wasser und je zwei der folgenden Lösungen werden sich die angegebenen Entmischungserscheinungen zeigen: Isobutylalkohol, Anilin, Phenol, Furfurol, Nitrobenzol. Ferner bei Mischungen aus Hexan mit je zweien der drei Flüssigkeiten Toluidin, Phenol, Nitrobenzol. Hinzu werden noch andere kommen, wie Hexan—Nitrobenzol—Formamid, worüber unten berichtet wird.

Der durch Fig. 5 dargestellte Fall ist der Deutlichkeit halber stark schematisiert. Bei wirklich vorkommenden Fällen werden die Punkte M und N, welche die zugehörigen Flüssigkeitspunkte bei der oberen kritischen Verdampfungstemperatur darstellen, viel näher den Endpunkten A und C liegen. Das Gleichgewicht $L'=L''$, das im Grenzsystem $A-B$ bei der Temperatur t_1 besteht, setzt sich auf der Kurve LK in das ternäre System fort. Es kann aber nicht wie im Falle der Fig. 4 sich bis zu dem Grenzsystem $A-C$ fortsetzen, da in diesem ein Gleichgewicht $L'-L''$ nicht vorkommt. Dagegen findet sich das Gleichgewicht $(L'=G)+L''$ bei der Temperatur t_4, das sich als Gleichgewicht $L'+G+L''$ in das ternäre System mit sinkender Temperatur fortsetzt, über t'''', t''', t'', t' bis t_3, wo es zu dem Gleichgewicht $(L'=L'')+G$ wird. Die Fig. 5 zeigt an den Geraden mit Doppelpfeilen, wie die Flüssigkeiten M und N auf Zusatz von B in ihrer Zusammensetzung immer gleichartiger und in K identisch werden. Die zugehörigen Punkte, welche die Zusammensetzung von Dampf anzeigen, werden später berücksichtigt werden. Im Punkte K herrscht also wie in L das Gleichgewicht $L'=L''$.

Die Fig. 5 stellt also das Zustandsbild in diesem Falle dar. Unterhalb der Temperatur t_3 ist das Verhalten vollständig gleichartig dem in Fig. 4 dargestellten. Um das Verhalten bei den verschiedenen Temperaturen noch deutlicher zum Ausdruck zu bringen, ist die perspektive Darstellung Fig. 6 konstruiert. Durch die linke Kante AH sind zwei Ebenen gelegt. Eine schneidet den Körper, der die Ent-

[1]) Schreinemakers, Z. physik. Chem. **33** (1908) 38.

mischung anzeigt, in $\eta t_1 kzle\zeta$, die andere in $\delta bipa\gamma\beta qmf\varepsilon$. Der erste Schnitt gibt ein Verhalten wieder, das auch bei dem einfacheren System Fig. 4 vorkommt. Innerhalb der Schnittfigur liegen die Gemische, die sich in zwei Flüssigkeiten zerlegen, doch liegen natürlich die zugehörigen Gemische des Gleichgewichtes $L' + L'' + G$ nicht in Punkten auf der Schnittkurve $\eta z\zeta$ (vgl. SCHREINEMAKERS). Während aber die Gemische innerhalb dieser Schnittfigur stets ein Verhalten zeigen, daß bei Temperaturerhöhung eine der beiden Flüssigkeiten allmählich immer geringer wird, bis nur noch die andere übrigbleibt, ist dieses bei Gemischen innerhalb des anderen Schnittes, der die Kurve MKN oben durchschneidet, anders. In diesem Falle zeigen von den Gemischen $\delta\varepsilon$, die sich bei t_0 entmischen, die zwischen τ und l ein anderes Verhalten. Sobald die Temperaturen auf der Geraden $\alpha\beta$ erreicht sind, besteht ein Gemisch aus zwei Flüssigkeiten, dargestellt durch Punkte auf MK und NK. Es besteht z. B. γ aus den Flüssigkeiten 3 und 3'. Bei Steigerung der Temperatur findet unter Bildung von Dampf ein plötzliches Verschwinden der einen Flüssigkeit statt. Das Verhalten ist erst bei Berücksichtigung des Dampfes vollständig verständlich, wie es im Abschnitt III erörtert werden wird. Das durch die Fig. 5 und 6 dargestellte Verhalten wurde beobachtet bei den Mischungen Hexan (Kahlbaum) — Nitrobenzol — Formamid, wobei auch noch die Bildung dreier Flüssigkeiten und Erstarrungsvorgänge untersucht wurden. Es ist unten auseinandergesetzt. Weitere Systeme der gleichen Art lassen sich aus der sternförmigen Fig. 3 ableiten, so die Systeme Wasser — Äther mit Isobutylalkohol, Anilin, Phenol, Furfurol, Nitrobenzol oder Wasser — Hexan mit Isobutylalkohol.

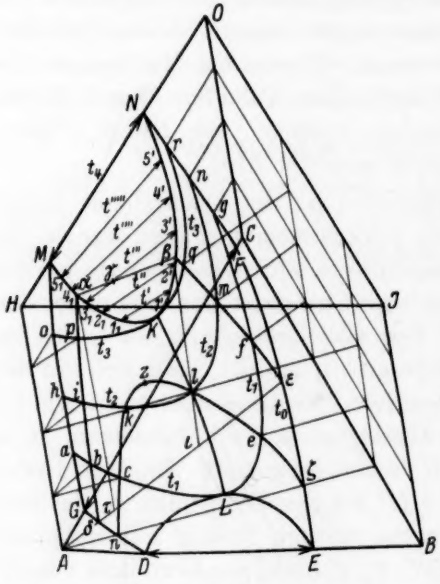


Fig. 6. Das Verhalten nach Fig. 5 perspektivisch dargestellt: Mischungsverhältnis — Temperatur.

Auch in Systemen, bei denen die Bildung eines Gleichgewichtes dreier Flüssigkeiten möglich ist, findet sich, wie bereits erwähnt, oberhalb bestimmter Temperatur das durch Fig. 5 und 6 dargestellte Verhalten.

Auch Gemische dreier Flüssigkeiten lassen sich aus Fig. 3 finden, bei denen zwei binäre Grenzsysteme einen oberen kritischen Verdampfungspunkt haben. Es sind das System aus Wasser mit zwei der folgenden Stoffe: Hexan, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff. Auch Hexan—Wasser—Formamid gehört in diese Klasse. Bei diesen Systemen erstreckt sich in der Dreiecksdarstellung das kritische Entmischungsgebiet durch das ganze Gebiet, von einer Kante zur anderen. Die Unterschiede, die durch die verschiedene Lage der Mischung $L'=G$ bedingt sind, werden bei der späteren Behandlung unter Berücksichtigung des Dampfes behandelt werden.

Nach den bisherigen Ergebnissen über die binären Systeme lassen sich aus der sternförmigen Fig. 3 bis jetzt keine ternären Systeme ableiten, bei denen alle drei Grenzsysteme einen oberen kritischen Verdampfungspunkt zeigen. Solche Systeme gibt es natürlich auch; als extremes Beispiel sei das Gemisch Quecksilber—Wasser—Äther genannt. Bei Betrachtungen über Entmischungserscheinungen bei Entstehung der verschiedenen Erdschichten sind diese Systeme bestimmt zu berücksichtigen, was bisher nicht geschehen ist. So gehört das ternäre System Eisen—Eisensulfid—Eisensilicat vermutlich diesem Typus an. Es besteht die Absicht, hierauf an anderer Stelle ausführlicher einzugehen.

Damit sich aus vier verschiedenen Flüssigkeiten Gemische von vier nicht mischbaren Flüssigkeiten bilden, müssen alle sechs verschiedenen binären Grenzsysteme beschränkte Mischbarkeit zeigen. Es finden sich in dem Stern der Fig. 3 keine vier Punkte, die durch Gerade verbunden sind. Dementsprechend finden sich unter den 20 Stoffen auch keine Vierstoffsysteme mit Bildung von vier nicht mischbaren Flüssigkeiten. Es wurde gezeigt[1]), daß sich aber doch solche vier nicht mischbare Flüssigkeiten herstellen lassen, wenn Ammoniak und eines der Salze K_2CO_3, Rb_2CO_3, K_3PO_4, K_3VO_4 mit Verwendung finden. In Fig. 7 sind die Flüssigkeiten vermerkt, die zu solchen Systemen mit vier nicht mischbaren Flüssigkeiten führen. Zu den fünf rein organischen Flüssigkeiten sind noch an Salz

[1]) E. Jänecke, Z. Elektrochem. 38 (1932) 586.

gesättigte Ammoniaklösung und ammoniakgesättigte Salzlösung als sechste und siebente hinzugefügt. In Fig. 7 bilden sich jetzt Vierecke, deren vier Eckpunkte durch Gerade verbunden sind. Ihre Diagonalen schneiden sich in den Punkten *I*, *II*, *III*, *IV*, *V*, *VI*. Die zugehörigen vier Flüssigkeiten in den Ecken der Vierecke sind jetzt solche, die alle untereinander Entmischung zeigen und daher zur Bildung von vier nicht mischbaren Flüssigkeiten führen. Da vier verschiedene Salze (vermutlich sogar noch mehr) in Frage kommen, gibt es demnach 24 solche Flüssigkeitsquartette. Auf S. 585[1]) war noch eine Mischung von Lester Smith erwähnt[2]), die zur Bildung von vier Flüssigkeiten führen sollte. Diese soll hergestellt werden aus 180 cm³ Hexan, 105 cm³ Anilin, 7·5 cm³ Oleinsäure, 22·5 cm³ Alkohol und 150 cm³ $^1/_8$ norm. *NaOH*-Lösung. Dieses Gemisch von vier Flüssigkeiten stellt aber kein stabiles System dar. Nach einigen Jahren bestand eine Mischung, die in der angegebenen Art hergestellt war, nur noch aus zwei Flüssigkeiten. Eine leichtere dunkelrotbraune von etwa doppelter Menge der rotgelben schwereren. Am Boden lagen farblose Kristalle von etwa $^1/_{10}$ der Menge der unteren Flüssigkeit.

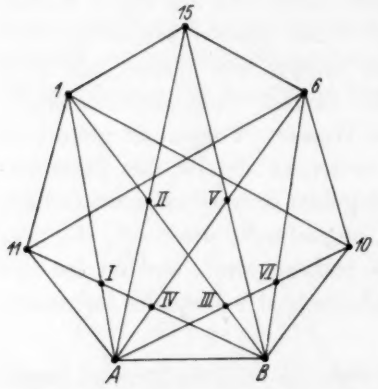


Fig. 7. Bildung von vier sich nicht mischenden Flüssigkeiten aus konzentrierter Ammoniaklösung (*A*) und konzentrierter Salzlösung (*B*) mit *I* Hexan—Anilin, *II* Hexan—Nitrobenzol, *III* Hexan—Toluidin, *IV* Paraffinöl—Anilin, *V* Paraffinöl—Nitrobenzol, *VI* Paraffinöl—Toluidin. *11* Anilin, *1* Hexan, *15* Nitrobenzol, *6* Paraffinöl, *10* Toluidin.

II. Hexan (Kahlbaum)—Formamid—Nitrobonzol.

Das System Hexan—Formamid—Nitrobenzol gehört zu dem soeben erörterten Typus, der an den schematischen Darstellungen der Fig. 5 und 6 genauer erörtert wurde. Dieses System wurde zur Untersuchung auch deswegen gewählt, weil zu erwarten war, daß die Bedingungen für die Bildung dreier aus einem System zweier Flüssigkeiten leicht festgestellt werden konnten. Auch die Erstarrungsvorgänge wurden berücksichtigt.

[1]) Z. Elektrochem. **38** (1932). [2]) Lester Smith, Nature **127** (1931) 91.

Als Ausgangsflüssigkeiten wurden chemisch reines Formamid und Nitrobenzol der I. G. benutzt. Das Hexan wurde als Hexan-Kahlbaum bezogen und anfangs für normales Hexan gehalten. Die Untersuchungen wurden auch dann noch hiermit fortgesetzt, als sich das Hexan-Kahlbaum nicht als reines *n*-Hexan erwies. Es handelt sich um eine Untersuchung grundsätzlicher Art und die Ergebnisse mit reinem Hexan sind qualitativ gleichartig und quantitativ nur wenig anders, was auch an einigen Stichproben festgestellt wurde. Das Hexan-Kahlbaum enthält als Beimengungen des normalen Hexans weniger Isomere als cyclische Verbindungen. Ein sehr reines *n*-Hexan läßt sich durch Ausschütteln mit Phosphorpentoxyd—Schwefelsäure, Destillation über Platinkohle und nochmaliges Ausschütteln mit Schwefelsäure gewinnen.

IIa. Die binären Grenzsysteme.

Formamid—Nitrobenzol.

Zur Feststellung der Entmischungstemperaturen wurden in kleine Ampullen mit Hilfe genauer kleiner Pipetten insgesamt 2 cm³ Flüssigkeit der beiden Flüssigkeiten in verschiedenem Mischungsverhältnis eingefüllt. Die zugeschmolzenen Ampullen wurden langsam unter Drehen erhitzt und die Entmischungstemperaturen beobachtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 vermerkt. Die gegenseitige Löslich-

Tabelle 1. Formamid—Nitrobenzol. Beobachtete Entmischung.

Nr.	Volum-% Nitrobenzol	Temperatur ° C
17	25	unterhalb 71
18	37·8	100— 98
14	50	110—108
21	62·3	111—108
20	75	111—110
19	87·3	100— 95
24	90	89— 87
25	95	unterhalb 52
42	14·5—15·3	22
	unterhalb 18·1	43
39	98—99	25
	97—98	30
	oberhalb 97	43

keit bei niederer Temperatur wurde genauer festgelegt: zu 100 cm³ Formamid wurden 17, 18 und 23 cm³ Nitrobenzol hinzugefügt. Bei 22° war bei 17 cm³ Zusatz keine Entmischung zu beobachten, dagegen bei 18 cm³. Die Löslichkeit bei 22° liegt also dazwischen. Bei Zusatz

von 23 cm³ waren bei 43° noch zwei Flüssigkeiten zu beobachten. Die Löslichkeit muß also bei dieser Temperatur geringer sein. Viel geringer ist die Löslichkeit von Formamid in Nitrobenzol. Bei 15° lag die Grenze zwischen einem Zusatz von 1 und 2 cm³ zu 100 cm³ Nitrobenzol, bei 30° zwischen 2 und 3 cm³ und bei 43° unterhalb eines Zusatzes von 3 cm³. Die Ergebnisse auf Volumprozent umgerechnet, sind in der Tabelle 1 als Versuche 42 und 39 enthalten.

In dem System wurden folgende Erstarrungstemperaturen bestimmt: Nitrobenzol: 5·6°; Formamid: 1·0°; Nitrobenzol mit Formamid: 4·5°; Formamid mit Nitrobenzol — 2°. Die beiden letzten

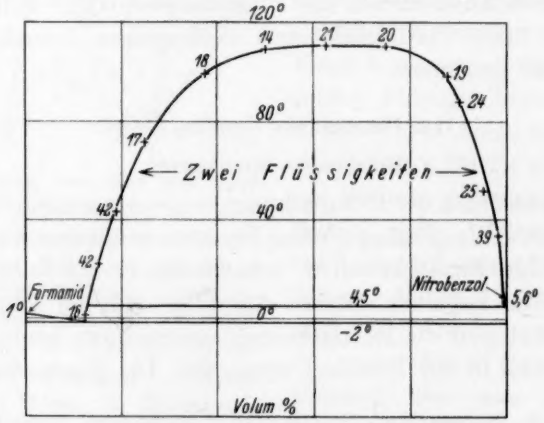


Fig. 8. Formamid—Nitrobenzol. Zustandsbild.

Angaben beziehen sich auf das Gleichgewicht von festem Nitrobenzol + 2 Flüssigkeiten und auf das Eutektikum. Die spezifischen Gewichte von den beiden reinen Flüssigkeiten, mit Pyknometer bestimmt, ergaben für Nitrobenzol 1·2206 und Formamid 1·1515. Für die bei 20° gegenseitig gesättigten Lösungen sind nach Messungen mit einer Senkwaage 1·22 und 1·16 anzunehmen.

Aus der Tabelle 1 und den Erstarrungstemperaturen läßt sich das in Fig. 8 gezeichnete Entmischungsbild konstruieren. Der kritische Entmischungspunkt liegt bei 111° und 65 Vol.-% Nitrobenzol.

Hexan (Kahlbaum)—Nitrobenzol.

Das System *n*-Hexan—Nitrobenzol wurde von TIMMERMANS genau untersucht[1]). Es wurde ein kritischer Entmischungspunkt bei

[1]) TIMMERMANS, Z. physik. Chem. 58 (1907) 129 und Thèse Bruxelles 142. 1911.

21·02° und 51·6 Gew.-% Hexan gefunden. Bei Benutzung von Hexan-Kahlbaum liegt die Entmischungstemperatur tiefer bei 9·5° und etwa gleichem Mischungsverhältnis. Zur Untersuchung wurden mindestens 75 cm³ der Gemische verwendet, in einzelnen Fällen über 200 cm³. Die Temperaturmessungen waren auf 0·1° genau. Die Tabelle 2 gibt die gefundenen Werte an. Die Erstarrungstemperatur von Nitrobenzol in Gegenwart von zwei Flüssigkeiten wurde zu −2·5° bestimmt. Es ergibt sich dadurch das in Fig. 9 gezeichnete Zustandsbild in Volum-%. An der Seite des Hexans ist das Bild nicht bis zur Erstarrungstemperatur, die um −100° liegt, fortgesetzt. Es

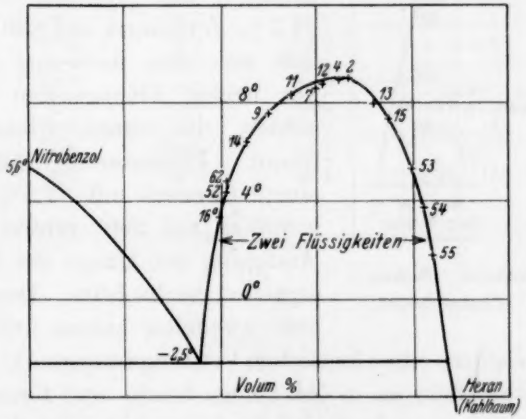


Fig. 9. Nitrobenzol—Hexan (Kahlbaum). Zustandsbild.

wurde mit Hilfe von Senkwaagen bei Zimmertemperatur das spezifische Gewicht von zwei Mischungen bestimmt: 10 cm³ Hexan, 20 cm³ Nitrobenzol zu 1·035 und 20 cm³ Hexan, 10 cm³ Nitrobenzol zu 0·87 bestimmt. Damit ergibt sich vermutlich eine einfache lineare Beziehung der spezifischen Gewichte der Mischungen bezogen auf Volumprozente.

Tabelle 2. Nitrobenzol—Hexan (Kahlbaum). Beobachtete Entmischung.

Nr.	Volum-% Hexan	Temperatur °C	Nr.	Volum-% Hexan	Temperatur °C
16	40	3·4	4	64·6	8·9—9·0
52	41·2	4·1—4·3	2	66·7	9·1—9·2
62	41·7	4·8	13	72·3	8·0
14	45·4	6·4	15	75	7·4
9	50	7·5—7·6	53	80	5·2—5·4
11	54·6	8·4	54	82·4	3·7—3·9
7	59·8	8·5	55	84·2	−2
12	61·6	8·8			

Hexan—Formamid.

Die wechselseitige Lösung von Hexan und Formamid ist bis zu hohen Temperaturen nur gering. Während Gemische aus 100 cm^3 Hexan und 1 cm^3 bei 25° noch homogen sind, bilden sich auf weiteren Zusatz von 1 cm^3 bereits zwei Flüssigkeiten, die sich auch beim Erhitzen auf 43° nicht entmischen (Versuch 34). Ähnlich sind Gemische von 100 cm^3 und 1 cm^3 Hexan bei 37·5° noch homogen, ein weiterer Zusatz von 1 cm^3 bewirkt Entmischung, die auch bei 43° noch besteht (Versuch 43). Werden Gemische mit 12·5% Formamid auf 230° erhitzt, so läßt sich eine Änderung der Mengen der beiden Flüssigkeiten nicht beobachten, die untere Flüssigkeit wird braun. Ebensowenig läßt sich bei einem Gemisch mit 87·5% Formamid, wenn es auf 200° erhitzt wird, eine Änderung der Menge der beiden Flüssigkeiten beobachten. Das System besitzt zweifellos keinen kritischen Entmischungs-, sondern einen kritischen Verdampfungspunkt. Die Fig. 10 gibt das Zustandsbild an in den beiden hexan- und formamidreichen Gemischen, wie es wahrscheinlicherweise ist. An der Seite des Hexans ist ein Identischwerden von Dampf und Flüssigkeit bei 250° angenommen.

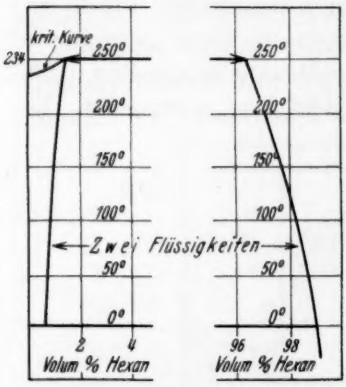


Fig. 10. Formamid—Hexan (Kahlbaum). Zustandsbild.

IIb. Das ternäre System Hexan (Kahlbaum)—Formamid—Nitrobenzol.

Das System Hexan (Kahlbaum)—Formamid—Nitrobenzol wurde hauptsächlich untersucht in bezug auf die Entmischungserscheinungen beim Erwärmen und auf Bildung dreier Flüssigkeiten aus zweien. Bestimmt wurden auch noch die hier vorkommenden, bei den Flüssigkeiten vollständig gleichen spezifischen Gewichte, und einige Erstarrungstemperaturen.

Entmischung beim Erwärmen.

Zur Feststellung der Entmischungstemperaturen wurden wie bei den binären Systemen kleine Ampullen benutzt, die mit den drei Flüssigkeiten in verschiedenen Mischungsverhältnissen gefüllt wurden. Nach dem Zuschmelzen wurden sie in den an anderer Stelle aus-

führlich beschriebenen Rollofen gebracht[1]) und erhitzt, bis Entmischung eintrat. Sie wurden alsdann langsam im Ofen gekühlt, bis die Bildung zweier Flüssigkeiten zu beobachten war, was nur wenige Temperaturgrade tiefer eintrat. Die Menge Flüssigkeit betrug meist 2·75 cm³, in einzelnen Fällen etwas weniger. Die Tabelle 3 gibt den

Tabelle 3. Hexan(Kahlbaum)—Formamid—Nitrobenzol.
Beobachtete Entmischung beim Erhitzen, Bildung einer Flüssigkeit aus zweien.

Nr.	Volum-%			Temperatur
	Hexan	Formamid	Nitrobenzol	°C
28	40	20	40	185—189
29	16·7	16·7	66·6	140—144
30	18·2	9·1	72·7	114—119
31	36·4	9·1	54·5	130—133
33	72·7	9·1	18·2	oberhalb 230
44	8·7	13·0	78·3	112·5—113
45	8·7	26·1	65·2	132—134
46	8·7	39·1	52·2	160
47	8·7	52·2	39·1	162—165

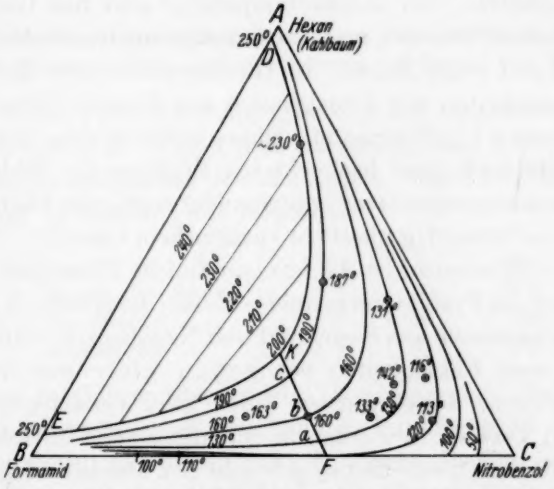


Fig. 11. Hexan(Kahlbaum)—Formamid—Nitrobenzol. Entmischungsfläche beim Erwärmen.

beobachteten Zusammenhang zwischen Entmischungstemperatur und Mischungsverhältnis. Mit ihrer Hilfe und den Grenzwerten der binären Systeme läßt sich eine Entmischungsfläche konstruieren, wie es Fig. 11 angibt. Es sind Isothermen für 50°, 100°, 110°, 130°, 160°

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 7.

und 190° gezeichnet. Das Gebiet EKD umfaßt die Gemische, bei denen beim Erhitzen kritische Erscheinungen mit Dampf zu berücksichtigen sind, wie sie in den nitrobenzolfreien Gemischen zu beobachten sind. Das Verhalten der übrigen Gemische im Gebiet $BEKDACF$ beim Erwärmen ist derart, daß die eine der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten, die obere oder untere, immer geringer wird und schließlich bei bestimmter Temperatur ganz verschwindet. Auf der Kurve $FabcK$ liegen solche Gemische, bei denen beide Flüssigkeiten gleichzeitig verschwinden. Es ist dieses die im ersten Teil erörterte Kurve für $L_1 = L_2$, die sich von F nicht bis zur Kante AB fortsetzen kann, da hier kein Gleichgewicht $L_1 = L_2$, sondern $L_2 = G$ (in D) besteht. Trotz der geringen Zahl der untersuchten Gemische dürfte die Fläche die Entmischungstemperaturen ziemlich genau wiedergeben.

Bildung zweier Flüssigkeiten von gleichem spezifischen Gewicht.

Bei tieferen Temperaturen, als sie durch die Entmischungsfläche in Fig. 10 angegeben sind, zerlegen sich alle Gemische in zwei nicht mischbare Flüssigkeiten. Bei Zimmertemperatur sind nur Gemische mit wenig Formamid homogen und Formamidgemische mit bis etwa 15% Nitrobenzol und wenig Hexan. Im Gleichgewichte sind die formamidreichen Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten aus Hexan—Nitrobenzol gemischt mit etwa 1% Formamid. Dieses führt zu dem interessanten, bis jetzt wohl noch nicht beobachteten Ergebnis der Bildung zweier bestimmt zusammengesetzten, miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten mit vollständig gleichem spezifischem Gewicht. Im System Formamid—Nitrobenzol ist die formamidreiche Flüssigkeit die spezifisch leichtere, im System Formamid—Hexan die spezifisch schwerere. Es muß also Gemische aus Formamid und Nitrobenzol—Hexan geben, die sich in zwei Flüssigkeiten von genau gleichem spezifischem Gewicht zerlegen. Diese wurden durch zwei Versuche genau festgestellt. Bei Versuch 70 wurden 30 cm³ mit 10 cm³ Nitrobenzol vermischt (a), dazu $2^1/_2$ cm³ Hexan gebracht (b), alsdann $7^1/_2$ cm³ Nitrobenzol (c), und endlich 1 cm³ Hexan (d). In den vier Gemischen war abwechselnd die in geringerer Menge vorhandene Flüssigkeit unten und oben, das spezifische Gewicht der beiden Flüssigkeiten war also abwechselnd größer und kleiner. Es zerlegte sich nach Trennung in zwei Flüssigkeiten: a) in 6 cm³ unten, 34 cm³ oben, b) in 34 cm³ unten, $8^1/_2$ cm³ oben, c) in 16 cm³ unten, 34 cm³ oben und d) in 35 cm³ unten, 16 cm³ oben. In Volumprozent umgerechnet bestehen die folgenden Mischungsverhältnisse:

		a	b	c	d
	Hexan (Kahlbaum)	—	5·88	5	6·9
Nr. 70	Formamid	75	70·60	60	58·8
	Nitrobenzol	25	23·32	35	34·3

Diese Gemische sind in die Fig. 12 eingetragen. Im Versuch 71 wurden vermischt: 4 cm³ Hexan, 5 cm³ Formamid, 40 cm³ Nitrobenzol (a), hierzu wurde 1 cm³ Hexan hinzugefügt (b), alsdann noch 0·5 cm³ Hexan (c), und endlich noch 0·5 cm³ Hexan (d). Das Gemisch c trennte sich nicht in zwei Schichten, bei den Gemischen a und b war die

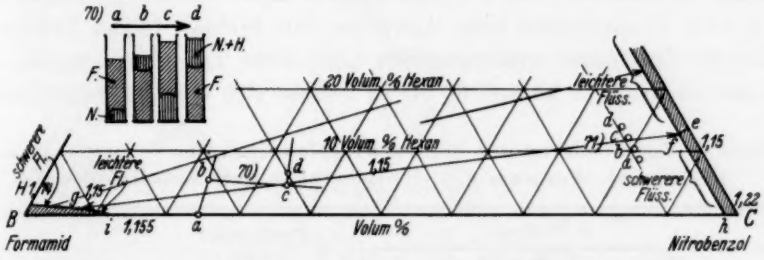


Fig. 12. Wechsel der schwereren und leichteren Flüssigkeiten im System Hexan (Kahlbaum) — Formamid — Nitrobenzol auf Zusatz von Hexan.

geringere Schicht von 5 cm³ oben, bei d unten. Im Gemisch c lag also gerade ein Gemisch vor, bei dem die beiden sich bildenden Flüssigkeiten gleiches spezifisches Gewicht zeigten. Das Verhältnis in Volumprozent war in diesem Falle folgendes:

		a	b	c	d
	Hexan (Kahlbaum)	8·2	10	10·9	11·8
Nr. 71	Formamid	10·2	10	9·9	9·8
	Nitrobenzol	81·6	80	79·2	78·4

Auch diese Punkte wurden in Fig. 12 eingetragen. Zieht man jetzt durch den Punkt 71 c und zwischen den Punkten c—d und c—b eine Gerade, so liegen auf dieser Punkte, welche die Gemische angeben, mit gleichen spezifischen Gewichten. Die Gerade läuft vom Gemisch einer Zusammensetzung von 13% Hexan, 87% Nitrobenzol nach dem Endpunkt für Formamid. Die beiden Flüssigkeiten haben eine etwas hiervon abweichende Zusammensetzung, und zwar 12·75 Volum-% Hexan, 86·25% Nitrobenzol, 2% Formamid und 1 Volum-% Hexan, 8% Nitrobenzol, 91% Formamid. Von Interesse ist auch die Beobachtung, daß die Oberflächenspannung der beiden Flüssigkeiten sehr verschieden ist. Die formamidreiche hat eine geringere, was

sich deutlich in der starken Krümmung der Oberfläche der anderen Flüssigkeit an der Begrenzungsfläche äußert. Auch andere Systeme dreier Flüssigkeiten werden ähnliche zwei Flüssigkeitsgemische bilden, die sich nicht mischen und gleiches spezifisches Gewicht haben. Es soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Bildung dreier Flüssigkeiten.

Da das System Hexan—Nitrobenzol bei tieferer Temperatur Entmischung zeigt, bei reinem Hexan bei 20·2° (TIMMERMANS) und bei Hexan (Kahlbaum) bei 9·1°, so müssen auch bestimmte Gemische von zwei Flüssigkeiten beim Abkühlen drei bilden. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Der erste Teil der angegebenen Gemische Nr. 1 bis 13 und 56 bis 59 bezieht sich auf Untersuchungen

Tabelle 4. Entmischung der beiden Flüssigkeiten der Gemische Hexan (Kahlbaum)—Formamid—Nitrobenzol in drei Flüssigkeiten.

Nr.	Volum-%			Temperatur	
	Hexan	Formamid	Nitrobenzol	° C	
59	78·1	17·5	4·4	—	Es bildet sich beim Abkühlen keine dritte Flüssigkeit.
10	18	8	74	—	
56	25	16·7	58·3	—	
6	16·7	33·3	50	—	
8	16·7	16·7	67·6	—	
13	73·3	10	16·7	7	Die dritte Flüssigkeit bildet sich oben beim Abkühlen
97	74·6	0·5	24·9	10·5	
9	64	16	20	3	
101	68·2	9·1	22·7	10·6	
81	66	1	33	11·4	
83	64	0·8	35·2	11·6	
85	62	0·8	37·2	11·4	
86	58·4	0·7	40·9	11·5	
103	60	20	20	8·5	
58	58·4	16·6	25	11·4	
12	38	8	64	12·4	
105	50	16·7	33·3	12·2	
3	50	33·3	16·7	7	
2	33·3	50	16·7	9	
88	55·6	5·5	38·9	12·4	Die dritte Flüssigkeit entsteht in der Mitte.
90	37	10·5	52·5	12·2	
106	41·2	23·5	35·3	12·3	
57	41·7	16·6	41·7	11·3	
1	33·3	33·3	33·3	12	
104	29·6	29·6	42·8	7·5	
7	30	15	55	8	
102	36·3	9·1	54·5	7	
98	39·8	0·5	59·7	6·5	
4	16·7	33·3	50	1	

mit nur einigen Kubikzentimetern in Ampullen eingeschlossene Gemische. Die Genauigkeit der Messung ist daher geringer als die der anderen angegebenen Versuche, die mit über 100 cm³ durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Fig. 13 graphisch ausgewertet. Das Dreieck enthält drei schraffiert gezeichnete Gebiete *Adfe*, *Bghi*, *Cklm*, innerhalb derer Entmischungen nicht zu beobachten sind. Der Gehalt an einer dritten Komponente ist so gering, daß diese Gemische praktisch als binäre anzusehen sind. Außerdem gibt es

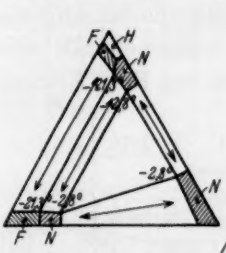


Fig. 13a.

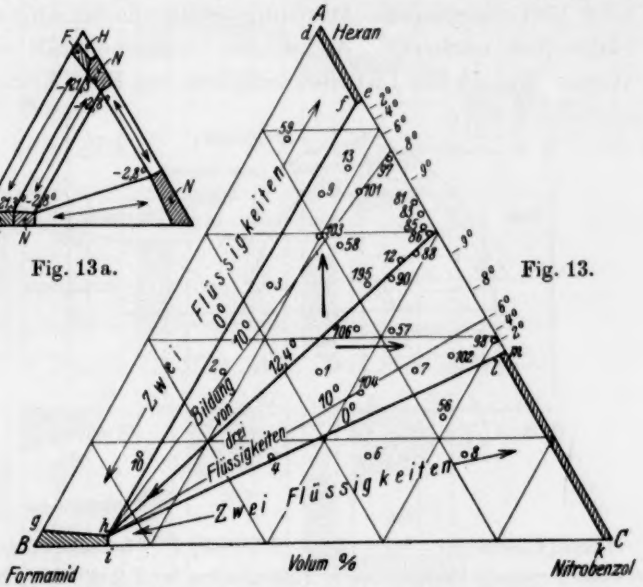


Fig. 13.

Fig. 13. Zerlegung des Gebietes der Gemische Hexan (Kahlbaum) — Formamid — Nitrobenzol in die Teile, in denen sich zwei und drei Flüssigkeiten bilden.
Fig. 13a. Erstarrungsvorgänge, schematisch.

drei Gebiete, von denen nur bei Gemischen im mittelsten die Bildung dreier Flüssigkeiten zu beobachten ist. Im mittleren Gebiet des Dreiecks *hfelm* lassen sich Gerade ziehen, die sich auf Entmischung unter Bildung dreier Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur beziehen. Die Isothermen zeigen ein Maximum bei 12·4° und sind bis 0° gezeichnet. Ein wenig tiefer treten Erstarrungserscheinungen auf. Der Zusammenhang mit den Entmischungserscheinungen des formamidfreien Systems ist aus dem Dreieck kaum zu erkennen. Es genügt ein Gehalt von kaum 0·5 % Nitrobenzol, um die Entmischungstemperaturen des binären Systems Hexan — Nitrobenzol auf die des ternären

zu erhöhen. In Fig. 14 ist dieses dargestellt. Der obere Teil enthält die Beziehungen zwischen Temperatur und Entmischung, wobei die obere Kurve *fom* sich auf das ternäre, die untere *epl* auf das binäre Entmischungsgebiet bezieht. Der untere Teil der Fig. 14 gibt das zugehörige Bild in bezug auf das Mischungsverhältnis, wobei der Gehalt an Nitrobenzol in vergrößertem Maßstab dargestellt ist. Das Gemisch *O* enthält nur etwa 0·5 bis 1% Nitrobenzol. In Fig. 15 ist für einige Gemische das Verhalten zwischen 0° und 20° dargestellt. Es ist vor jeder Versuchsreihe das Mischungsverhältnis der angewandten drei Flüssigkeiten vermerkt. An einigen Gemischen mit chemisch reinem Hexan, das ich der Liebenswürdigkeit von Prof. TIMMERMANS

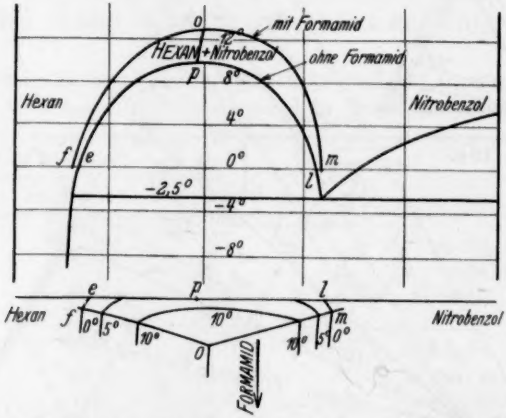


Fig. 14. Hexan (Kahlbaum) — Formamid — Nitrobenzol. Entmischungstemperaturen. Innerhalb *eplmof* Bildung zweier Flüssigkeiten beim Abkühlen. Im formamidhaltigen Gebiet Bildung von drei Flüssigkeiten aus zwei beim Abkühlen.

in Brüssel verdanke, wurde festgestellt, daß mit chemisch reinem *n*-Hexan ebenfalls eine Erhöhung der Entmischungstemperatur eintritt. Es steigt dabei die Temperatur von 20·2° im binären System auf 24·9° im ternären.

In Fig. 13 zerlegt sich noch das mittlere Gebiet in zwei Teile, im oberen verschwindet von den drei im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten beim Erwärmen die mittlere, im unteren Teil die obere Flüssigkeit. Über die Art, in der dieses vor sich geht, geben die Skizzen der Fig. 15 Auskunft. In allen Gemischen ist Formamid in der sich bildenden schwersten Flüssigkeit enthalten. Aus diesem Grunde ist bei Angabe des angewandten Mischungsverhältnisses Formamid auch als unterste Flüssigkeit gezeichnet, obwohl reines

Formamid ja leichter als Nitrobenzol ist. Aus den Zeichnungen geht hervor, daß die untere Flüssigkeit, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, beim Erwärmen praktisch keine Änderung mehr erfährt. Die beiden oberen Reihen Fig. 15a enthalten die Änderung von Gemischen, bei denen die obere, die Reihen 15b und 15c solche, bei denen die mittlere verschwindet. Die Skizzen zeigen auch, wie sich

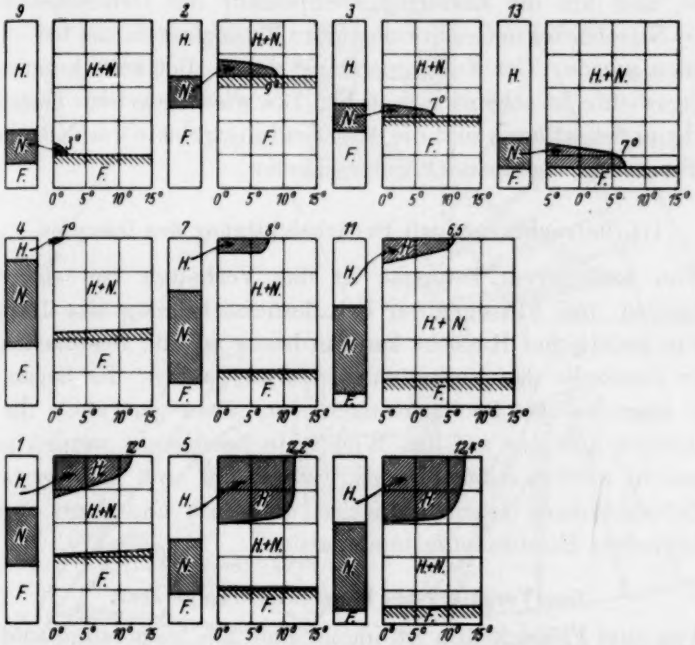


Fig. 15. Einige Beispiele der Änderung der Volumverhältnisse bestimmter Gemische beim Erwärmen bis 15°. Fig. 15a. Es verschwindet die mittlere der drei im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten. Fig. 15b und c. Es verschwindet die obere Flüssigkeit.

die Flüssigkeiten miteinander vermischen, entsprechend dem durch das Dreieck Fig. 13 dargestelltem Verhalten, was aber nicht weiter erörtert zu werden braucht.

Die Erstarrungsvorgänge.

Zum vollständigen Bild des ternären Systems gehören auch noch die Erstarrungsvorgänge. Das Verhalten der binären Systeme wurde an den betreffenden Stellen erörtert. Für das ternäre System kommen

[1]) E. Jänecke, Handbuch aller Legierungen. Leipzig: Otto Spamer 1937. S. 289.

noch drei invariante Gleichgewichte hinzu. Die Art, wie ternäre Systeme mit drei Flüssigkeiten erstarren, wurde von mir in meinem Buche über Legierungen[1]) an dem System *Cu—Cr—Pb* erörtert. Im vorliegenden Falle handelt es sich um das ternäre Eutektikum mit Hexan, das unter 100° erstarrt, um die Erstarrungstemperatur von Nitrobenzol in Gegenwart dreier Flüssigkeiten, die zu — 2·8° bestimmt wurde, und um die Erstarrungstemperatur des Gemisches Formamid + Nitrobenzol in Gegenwart zweire Flüssigkeiten, die bei — 21·3° gefunden wurde. Der Zusammenhang der in Betracht kommenden Gleichgewichte ist schematisch in Fig. 13a wiedergegeben. Durch verschiedenes Schraffieren sind die Ausscheidungsgebiete von Nitrobenzol und Formamid voneinander unterschieden.

III. Betrachtungen mit Berücksichtigung des Dampfes.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von sich nicht mischenden drei Flüssigkeiten bei Berücksichtigung des Dampfes. Auch in praktischer Hinsicht kann in bezug auf die Destillation derartiger Gemische das Verhalten Bedeutung haben. Es liegen aber kaum irgendwelche Beobachtungen vor, weswegen auch die Betrachtungen hier nur auf das Wichtigste beschränkt werden sollen. Untersucht werden sollen ternäre Systeme mit zwei Grenzsystemen, die Entmischungen zeigen, zunächst unterhalb und dann oberhalb der kritischen Entmischungstemperaturen.

Das Verhalten bei konstanter Temperatur.

Von drei Flüssigkeiten ist immer eine am leichtesten, und eine andere am schwersten flüchtig. In Fig. 16 sei dieses durch die Pfeile auf den Kanten derartig ausgedrückt, daß *I* das flüchtigste und *II* das am wenigsten flüchtige Gemisch ist. Die Pfeile deuten damit auch an, in welcher Richtung auf den Kanten der Dampf der Gemische zu suchen ist. Zeigt nun eines der drei Grenzsysteme keine Entmischung, so gibt es drei verschiedene Arten derartiger Gemische, je nachdem, welche Kante die Gemische vollständiger Mischbarkeit darstellt. Es ergeben sich die drei in den Fig. 17, 18, 19 dargestellten Fälle. Die Kurven *ad* geben die Zusammensetzung des Dampfes an für die Gleichgewichte mit zwei Flüssigkeiten, die auf den Kurven *be* und *cf* liegen. Im ersten und zweiten Fall liegt die Dampfkurve ganz außerhalb des Gebietes der Entmischung, im dritten ganz innerhalb. In vielen Fällen wird die Dampfkurve praktisch mit dem Eckpunkt *I*

(Fig. 17), oder der Grenze *I—III* (Fig. 18) zusammenfallen. Das Verhalten ist alsdann besonders einfach und von geringerem Interesse. Unter Berücksichtigung der Dampfdrucke oder der Siedepunkte lassen sich für alle drei Fälle Beispiele aus der Fig. 3 ablesen. Die Gemische Hexan—Wasser—Glycerin, Hexan—Wasser—Formamid, Äther—Wasser—Glycerin, Äther—Wasser—Formamid gehören z. B. zum

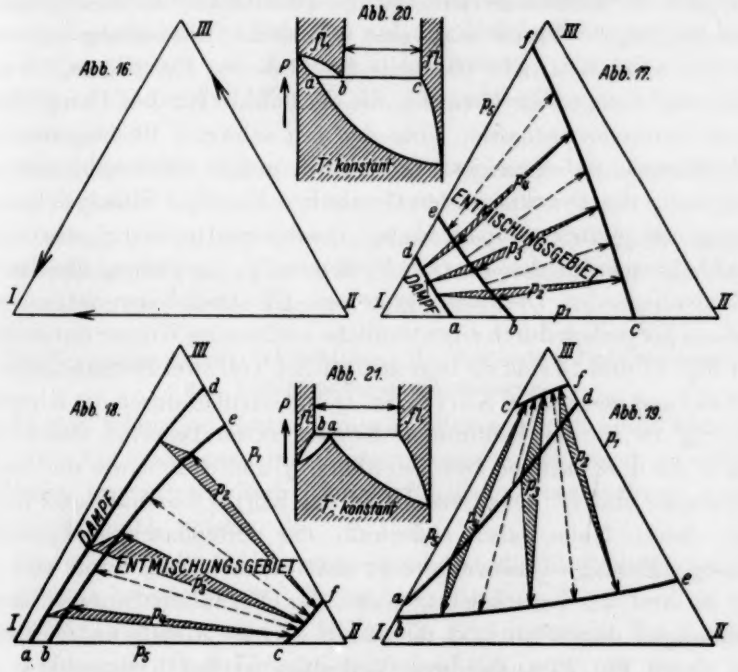


Fig. 16 bis 21.

Fig. 16. Angabe der leichter flüchtigen Komponenten in den Grenzsystemen von Gemischen dreier Flüssigkeiten. Fig. 17 bis 19. Entmischung bei konstanter Temperatur tritt bei zwei Grenzsystemen in verschiedener Lage auf. Fig. 20. Entmischung der binären Grenzsysteme in Fig. 17 und 18. Fig. 21. Entmischung wie in Fig. 19.

ersten Typus (Fig. 17): Hexan oder Äther sind die flüchtigsten Stoffe (*I*) und vollständige Mischbarkeit zeigen die beiden anderen (*II—III*). Zum zweiten Typus (Fig. 18) gehören Wasser—Hexan—Äther oder Wasser—Chloroform—Tetrachlorkohlenstoff. Hierbei ist Wasser (*II*) weniger flüchtig als die beiden anderen vollständig mischbaren Flüssigkeiten (*I—III*). Seltener finden sich Beispiele für den letzten Fall (Fig. 19), doch lassen sich auch hier welche finden.

So steht in den Systemen Wasser—Äther—Anilin oder Wasser—Hexan—Nitrobenzol das Wasser (*III*) in bezug auf seine Flüchtigkeit zwischen den beiden anderen, die vollständig mischbar sind. In den Fig. 17, 18, 19, die für konstante Temperaturen bei wechselndem Druck gelten, sind schematisch als Dreiecke die zusammengehörenden drei Phasen gasförmig—flüssig—flüssig vermerkt. Bei der Konstruktion der kleinen Dreiecke ist die Flüchtigkeit der Komponenten berücksichtigt. Würde man eine räumliche Darstellung mit dem Druck als Ordinate oberhalb der Dreiecke Fig. 17, 18, 19 konstruieren, so lägen die Dreiecke, die als Punkte für den Dampf flüchtigere Gemische enthalten, über den mit schwerer flüchtigeren. Ihr Dampfdruck ist bei gleicher Temperatur größer. So ergibt sich eine Steigerung des Druckes in den Gemischen Flüssig + Flüssig + Dampfförmig von p_1 über p_2, p_3, p_4 bis p_5. Hierbei sind p_1 und p_5 die Gleichgewichtsdrucke in den binären Systemen, p_2, p_3 und p_4 die der dazwischenliegenden Dreiphasensysteme. Die Dreiphasensysteme sind alsdann körperlich durch eigentümliche keilförmige Körper darstellbar. Für Fig. 17 und 18 sind sie begrenzt seitlich von zwei Horizontalen *abc* und *def* und den beiden Kurven *ad*, *cf* und darüber durch die Kurve *be*. Bei Fig. 19 ist der keilförmige Körper unten begrenzt durch eine Kurve *ad* und darüber zwei Geraden *def* und *abc*, sowie die beiden Kurven *be* und *cf*. Das Gesamtbild der Körper oberhalb und unterhalb dieser Keile, also außerhalb der Dreiphasengleichgewichte Flüssig + Flüssig + Gasförmig, läßt sich konstruieren, wenn man die Fig. 20 und 21 berücksichtigt, die das Verhalten binärer Grenzmischungen darstellen und dieses auf ternäre Gemische überträgt. Das durch Fig. 20 angegebene Verhalten ist bei Konstruktion der Dreiecke 17 und 18 zugrunde gelegt. Für 19 gilt die Fig. 21, wobei der Dampf seiner Zusammensetzung nach zwischen den beiden Flüssigkeiten liegt, mit denen er im Gleichgewichte ist. Es ergibt sich für diesen Fall ein einfacheres Bild, als wenn das Verhalten 20 zugrunde gelegt wird. Für das Gesamtbild im dreiseitigen Prisma ist das Wichtigste der Körper für Flüssig—Flüssig, der sich auf die Entmischungsfläche *becf* auflegt. Aus dem vollständigen Gleichgewichtskörper läßt sich das Verhalten ablesen. Es soll nur erwähnt werden, daß Gemische, die ihrer Zusammensetzung nach im Entmischungsgebiet liegen, bei höheren Drucken aus zwei Flüssigkeiten bestehen. Bei Erniedrigung des Druckes entsteht ein Dampf, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt auf *ad* dargestellt ist. Wird

der Druck weiter erniedrigt, so bildet sich weiter Dampf auf Kosten der einen Flüssigkeit, bis diese vollständig verschwunden ist. Während dieses Vorganges haben die beteiligten Flüssigkeiten und der Dampf Zusammensetzungen gegeben durch Punkte auf *cf*, *be* und *ad*. Bei noch weiterer Druckerniedrigung vermehrt sich die Menge des Dampfes auf Kosten der einen mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit, bis diese schließlich vollständig verschwindet. Das Auseinandergesetzte bezieht sich also auf die Siedebeziehungen bei konstanter Temperatur und Änderung des Druckes. Es ist selbstverständlich, daß die drei Fig. 17, 18, 19 nicht alle möglichen Fälle umfassen.

Unschwer ließen sich auch ähnliche Körper konstruieren, die sich auf das Verhalten bei konstantem Druck und variabler Temperatur beziehen, und aus denen alsdann bequem die Siedevorgänge bei konstantem Druck, also z. B. bei Atmosphärendruck abzulesen wären, doch möge dieser Hinweis genügen.

Das Verhalten bei Berücksichtigung der kritischen Entmischungs- und Verdampfungserscheinungen.

In den folgenden Betrachtungen sollen nur noch ganz kurz die kritischen Entmischungs- und Verdampfungserscheinungen an einigen Beispielen erörtert werden. Eine ausführliche Untersuchung müßte sehr umfangreich werden.

Die vier Fig. 22 bis 25 zeigen zunächst die Ergänzung der Zustandsbilder oberhalb der kritischen Punkte $G+(L'=L'')$ und $(G=L')+L''$. Fig. 22 und 24 stellen die Ergänzung der Fig. 1 und 2 dar, indem die Dampfdrucke berücksichtigt und wie sie in den Fig. 23 und 25 in bezug zur Temperatur dargestellt sind. Oberhalb der kritischen Entmischungs- und Verdampfungstemperaturen gibt es für den ersten in Fig. 22 und 23 dargestellten Fall bivariante Gleichgewichte, Gleichgewichte Flüssig + Gasförmig. Fig. 23 zeigt bestimmte Geraden, die von O ausgehen, und in Fig. 22 die zugehörigen Kurven für die Mischungen G und L, die sich bis zu der kritischen Kurve $K'K''$ nach beiden Seiten hin erstrecken. Zum Unterschiede hiervon erstrecken sich in dem zweiten Fall die Gleichgewichte in Fig. 24 nicht bis zur linken Seite. Da in O ein Gleichgewicht Flüssig = Gasförmig besteht, lassen sich oberhalb der kritischen Verdampfungstemperatur die durch die Kurven, die vom Punkte $Og=O'$ ausgehen und in O'' endigen, die Gleichgewichte als Flüssig + Flüssig

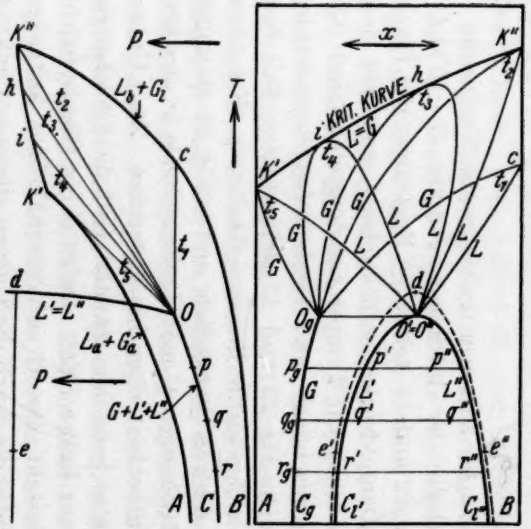


Fig. 23. Fig. 22.

Fig. 22 und 23. Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes.

Fig. 22. *X-T*-Darstellung; Fig. 23. *P-T*-Darstellung.

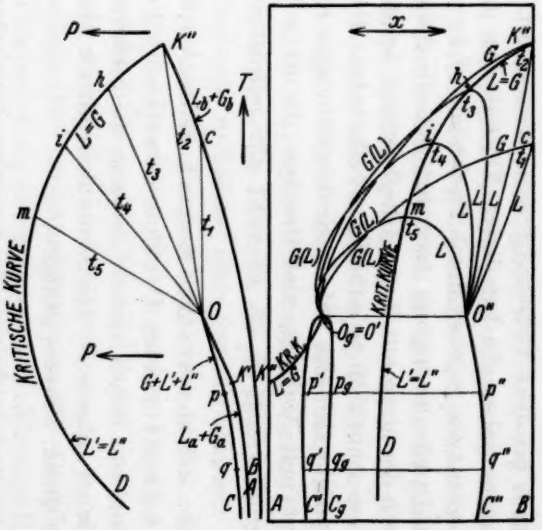


Fig. 25. Fig. 24.

Fig. 24 und 25. Auftreten eines kritischen Verdampfungspunktes.

Fig. 24. *X-T*-Darstellung. Fig. 25. *P-T*-Darstellung.

oder als Gasförmig + Flüssig auffassen. Mit steigender Temperatur müssen die Gleichgewichte als Gasförmig + Flüssig aufgefaßt werden, ebenso wie die kritische Kurve $DmihK''$ bei tieferen Temperaturen $L' = L''$, bei höheren $L'' = G$ entspricht. In den Gemischen, die nach Temperatur und Mischungsverhältnis oberhalb der kritischen Kurve $K' - (Og = O')$ und der von $(Og = O')$ nach K'' gehenden liegen, findet keine Zersetzung in zwei Phasen statt, wie es im anderen Fall (Fig. 22) geschieht, was einen wesentlichen Unterschied darstellt.

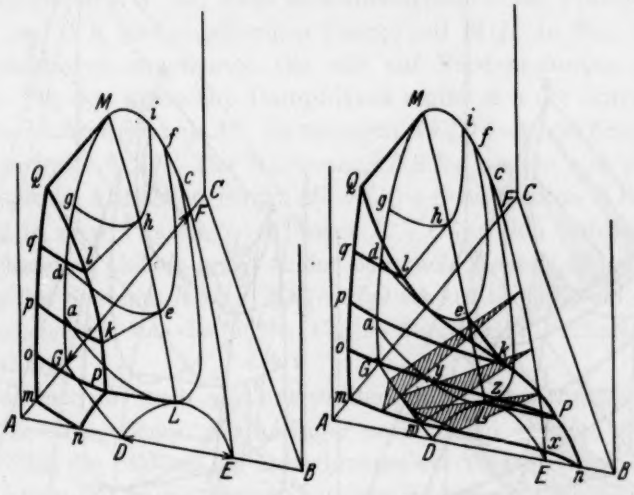


Fig. 26. Fig. 27.

Fig. 26 und 27. Perspektivische Darstellung mit T als Ordinate. In zwei binären Systemen gibt es kritische Entmischungspunkte.

Fig. 26. Die Dampffläche liegt auf einer Seite des Entmischungakörpers.
Fig. 27. Die Dampffläche liegt beiderseits des Entmischungskörpers.

Das Verhalten der ternären Gemische soll an den Fig. 26 bis 29 als Beispiele erörtert werden. Es leuchtet ein, daß ein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob die binären Grenzsysteme dem in Fig. 22 und 23 abgebildeten Typus oder dem durch Fig. 24 und 25 dargestellten entsprechen. In den beiden Fig. 26 und 28 ist der erste Fall für beide binären Grenzsysteme, die Entmischung zeigen, angenommen. Die Figuren stellen perspektivisch das Verhalten dar mit der Temperatur als Ordinate. Im Fall Fig. 26 liegt der Dampf seiner Zusammensetzung nach auf gleicher Seite, bei Fig. 27 auf verschiedener. Es bildet sich eine Dampffläche aus, die durch $PklQqpomn$ dargestellt

ist. Im Fall der Fig. 27 durchschneidet diese Fläche scheinbar die Gleichgewichtsfläche $L'L''$. Die Schnittpunkte z. B. wx und yz in Fig. 27 stellen aber nicht etwa Gleichgewichte dar mit $L=G$, da die Punkte, soweit sie für G gelten, anderen und zwar niederen Dampfdrucken entsprechen, als wenn sie sich auf L beziehen. Es handelt sich um zwei verschiedene Gleichgewichte $L'+L''+G$, indem einmal

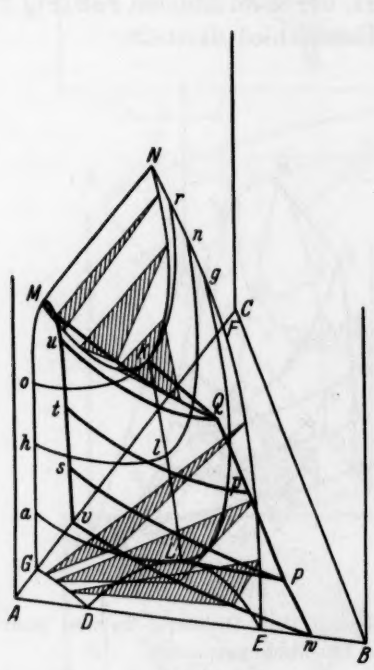


Fig. 29.

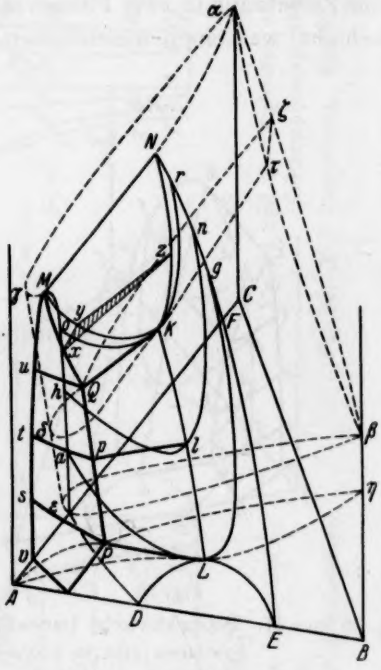


Fig. 28.

Fig. 28 und 29. Perspektivische Darstellung mit T als Ordinate. Ein binäres Grenzsystem mit kritischem Entmischungspunkt, eines mit kritischem Verdampfungspunkt. Verschiedene Lage der Dampffläche.

die Zusammensetzung von G, das andere Mal die von L' dem Schnittpunkt entspricht. Zur Kurve $MheL$, welche dem Gleichgewichte $L'=L''$ für verschiedene Temperaturen darstellt, gehört $QlkP$, die den zugehörigen Dampf wiedergibt.

Die beiden Fig. 28 und 29 stellen den komplizierteren Fall dar, bei dem ein binäres Grenzsystem einen kritischen Verdampfungspunkt und das andere einen kritischen Entmischungspunkt hat. Es ist auch noch für Fig. 29 angenommen, daß der Dampf in einem

binären System seiner Zusammensetzung nach zwischen den beiden zugehörigen Flüssigkeiten liegt. Die Entmischungsfläche und Dampffläche sind in beiden Fällen gleichartig bezeichnet. Es ist jetzt Llk die Kurve für $L'=L''$ bei verschiedenen Temperaturen, der die Dampfkurve PpQ zugehört. In diesen Fällen endigt also mit steigender Temperatur das Gleichgewicht $(L'=L'')+G$ nicht in dem einen binären Grenzsystem, da es kein kritisches Gleichgewicht dieser Art, sondern $(L'=G)+L''$ hat. Hinzu kommt daher noch eine Gleichgewichtsfläche MKN mit zwei zusammengehörenden Flüssigkeiten auf MK und NK und zugehörigen Dampf auf MQ. In Fig. 28 sind noch Beziehungen angedeutet, die sich auf Verdampfungsvorgänge beziehen. Für den kritischen Dampfdruck ergibt sich der Kurvenzug $M\gamma\alpha N$ im binären System AC, im ternären $K\tau\zeta Q\delta$ und die Schleife $\beta\varepsilon$ im binären System AB. Der Kurvenzug $LAP\eta$ bezieht sich auf den Dampfdruck im kritischen Punkt $(L'=L'')+G$ im System AB. Eine Zerlegung in zwei Phasen $G+L''$ oder $L'+L''$ in den Gebieten mit vorherrschendem Gehalt an A findet demnach nicht statt. Bei Behandlung des Systems $KOH-NH_3-H_2O$ ist auf S. 685[1]) ein Modell in Drat angegeben, das das in der Fig. 28 dargestellte Verhalten teilweise enthält.

Es soll hier nur noch erwähnt werden, daß Entmischungserscheinungen der angegebenen Art häufiger vorkommen werden. So wird meistens[2]) für die Bildung der Erdschichten ein Verhalten von Metall, Silicat, Oxydsulfid angenommen, bei dem keine kritischen Verdampfungspunkte der Komponenten, sondern nur kritische Entmischungstemperaturen vorkommen. Es sollte also bei bestimmten Temperaturen z. B. flüssiges Metall so viel Silicat aufnehmen, wie flüssiges Silicat an Metall. Dieses Identischwerden von L' und L'' im Entmischungsysstem Metall—Silicat ist aber höchst unwahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß es einen kritischen Verdampfungspunkt mit $G=L'$ gibt. Die Art der Entmischung mit sinkender Temperatur ist also anders als bisher angegeben wurde. Dieser Hinweis möge genügen[3]).

[1]) Z. Elektrochem. **39** (1933). [2]) E. Jänecke, Sammlung chemischer Vorträge. H. 21. 1934. S. 75. G. Tammann, Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XXV, 2. Teil, 1931, S. 6. [3]) Vgl. hierzu: E. Jänecke, Ist das Erdinnere fest? S.-B. Akad. Wiss. Heidelberg, 8. Abh. 1932.

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 64: Rhodium. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 153 S. 5 Abb. im Text. Geh. 27.— RM.

Dieses zweite Heft der Platinmetalle bringt abgesehen von der Herstellung des Metalles die physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben sowie die der Verbindungen einschließlich der komplexen (51 Seiten). Die technisch dauernd an Wichtigkeit zunehmenden Legierungen sollen auch erst im Platinband besprochen werden. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen F II. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 164 S. 6 Abb. im Text. Geh. 26.— RM.

Die eingehende Behandlung des Eisens im „Gmelin" erstreckt sich nunmehr auch im Teil F auf die den eigentlichen Chemiker besonders interessierende analytische Chemie. Es soll mit diesem Bande ein für den Praktiker allseitig brauchbares Werk geschaffen werden, für dessen Zuverlässigkeit und zweckmäßige Auswahl schon die Namen der Mitarbeiter Deiss und Corleis sprechen. Während Teil I die „Begleitelemente" von C bis H behandeln soll, wird II die eigentlichen Legierungselemente umfassen sowie die „Sonderverfahren" (Spektroskopie, Funkenproben, Kolorimetrie usw.) und die Normen für analytische Verfahren aller Länder. Sehr zweckmäßig werden nur die Hauptverfahren, diese aber auch rezeptmäßig für die Praxis, besprochen, die anderen nur kurz erwähnt. Nach Vollendung dürfte damit ein für Eisenhüttenleute unentbehrliches Werk vorliegen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin. Teil A. Lieferung 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 145 S. 2 Abb. im Text. Geh. 22.— RM.

Mit dieser Lieferung beginnt die Darstellung des Platins, zugleich derjenigen der allen Platinmetallen gemeinsamen Züge (Trennung usw.). Nach einer kurzen Beschreibung der beinahe romantisch anmutenden Geschichte der Platinmetalle, der Geochemie und einem vorzüglichen Abriß der Lagerstättenkunde werden die Lagerstätten in Europa und Asien beschrieben, davon allein der Ural (90 Seiten) (rein bergmännische Darstellung!). *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 66: Osmium. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 100 S. Geh. 19.— RM.

Es werden die Eigenschaften (nicht Darstellung) des Metalles samt seiner Verbindungen in bekannter Gediegenheit beschrieben und auf drei Seiten hinzugefügt, was bis heute über das Ekaosmium, erhalten durch Beschießung von U mit Neutronen, bekannt ist. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 22: Kalium. Lieferung 6 und 7. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938. 263 S. 48 Abb. im Text. Geh. 29.— und 22 RM.

Die 6. Lieferung beendet die Besprechung der *K*-Verbindungen mit der Darstellung der Doppel- usw. Salze mit *Li* und *Na*, wobei ein sehr großer Teil durch Zustandsdiagramme erledigt werden kann. Sehr ausgiebig ist wie üblich die physikalische Seite behandelt, so daß z. B. das SEIGNETTE-Salz allein 60 Seiten beansprucht.

Die 7. Lieferung behandelt die Kalisalzfabrikation, nämlich Produktionsmenge und Verteilung, kurze Beschreibung aller, auch der aufgegebenen oder (im Ausland) in Entwicklung begriffenen Verfahren (ohne Apparatezeichnungen) zur Gewinnung der Düngesalze und Verwertung der Abfallaugen, sowie der technischen analytischen Methoden. Es soll noch eine Lieferung über die Lösungsgleichgewichte der *K*-Salze folgen. *v. Wartenberg.*

A. Merz, Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. (Technische Fortschrittsberichte Bd. 44).

Hauptkapitel des Inhaltes: Einleitung — I. Schlämmanalyse — II. Mikroskopische Prüfung der Korngröße — III. Prüfung der Polierfähigkeit — IV. Härtebestimmung — V. Prüfung der spezifischen Lockerheit der Kreiden (Schüttgewicht) — VI. Messung des Farbgrades — VII. Adsorptionsfähigkeit — Literatur.

Allein die Hauptverbraucher von Calcium carbonicum praec. lev., die Zahnpasten- und Zigaretten-Papier-Industrie, verarbeiten in Deutschland jährlich mehrere tausend Tonnen dieses Präparates. Chemisch gefällte Kreide wird von den Verbrauchern fast ausnahmslos nach Farbe, Reinheit und Leichtigkeit beurteilt; wobei man von einer leichten Kreide verlangt, daß sie ein möglichst geringes Schüttgewicht besitzt und in Wasser langsam sedimentiert. Feinere, streng wissenschaftliche Methoden zur Bestimmung der Korngröße, der Polierfähigkeit und Härte der Kreiden fehlten bisher gänzlich, daher war ihre Qualitätsbeurteilung oft schwierig. Die Arbeit von Prof. Dr. MERZ, die hierzu neue Wege zeigt, wird daher von Hersteller- und Verbraucherkreisen warm begrüßt werden.

Die Schlämmanalyse und die beschriebene mikroskopische Prüfung ermöglichen nunmehr eine einwandfreie Beurteilung der Kreiden hinsichtlich ihrer Korngröße. Fein, die genauen und durchdachten metallkundlichen Methoden zur Prüfung der Polierfähigkeit und der Härte von Kreiden!

Es ist leicht möglich, daß die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungsmethoden den chemisch gefällten Kreiden neue Verwendungsgebiete erschließen.

In dem Kapitel VII — Adsorptionsfähigkeit — kann der Kreidefachmann wertvolle Anregungen für die Fabrikation selbst finden.

Die von A. MERZ angenommenen Zusammenhänge zwischen Reflektions- und Adsorptionswerten einerseits und der Kristallform der Kreidekristalle andererseits, die durch die Röntgenbilder der Kreiden nach DEBYE-SCHERRER bestätigt wurden, sind höchst interessant. Diese Röntgenuntersuchungen weisen einen neuen Weg, wie man anteilmäßig Kalzit (bzw. Vaterit) und Aragonit in den Kreiden bestimmen könnte.

Die beschriebenen Untersuchungsmethoden werden durch zahlreiche, ausgezeichnete Abbildungen und Photographien besonders veranschaulicht.

E. Friedrich.

H. Bredereck und R. Mittag, Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. Erster Teil: Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. 2. neubearb. Aufl. XV. Band von „Chemie und Technik der Gegenwart", herausgegeben von Dr. H. Carlsohn, Leipzig. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1938. Preis geh. 7.— RM.

Noch ehe das Gesamtwerk vollständig erschienen ist, machte sich eine Neuauflage des ersten Teiles, der im wesentlichen die Chemie der Vitamine und Hormone behandelt, notwendig. Hierin zeigt sich am besten, daß der Verfasser — bei der 1. Aufl. H. Bredereck allein — eine besonders glückliche Hand in der Auswahl und Bearbeitung des überaus umfangreichen Stoffes bewiesen hat. Auch in der zweiten, von H. Bredereck und R. Mittag gemeinsam verfaßten Auflage ist vornehmlich wieder die Chemie der Wirkstoffe zur Darstellung gebracht worden, überall ergänzt und erweitert durch die neuesten Forschungsergebnisse. Bei Besprechung der Sexualhormone wurde ein kurzer Abschnitt über stereochemische Fragen eingeschaltet, ferner hat bei den „pflanzlichen" Hormonen ein Hinweis auf die Bios-Stoffe Aufnahme gefunden. So ist auch die 2. Aufl. des ausgezeichneten Büchleins für alle an den Wirkstoffen interessierten Kreise unentbehrlich.

R. Weidenhagen.

Jahrbuch der AEG-Forschung. Herausgegeben von W. Petersen und C. Ramsauer. Redaktion: H. Backe. Bd. VI, 1. Lieferung. Januar 1939. Berlin: Julius Springer 1939. Jährlich 15.— RM., 5.— RM. für das Einzelheft.

Seit etwa 10 Jahren wird von der AEG. das Jahrbuch ihres Forschungsinstitutes herausgegeben, von dem bisher alle 2 Jahre ein Band im Umfange von etwa 200 Seiten im Verlag Julius Springer erschienen ist. Das Jahrbuch wird von jetzt ab in Zeitschriftenform unter dem Titel „Jahrbuch der AEG-Forschung" erscheinen und zwar jährlich drei Lieferungen mit je etwa 60 Seiten Umfang. Das erste Heft in dieser Ausgabeform liegt jetzt vor.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.